



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Dejan Prokop

# **Studium struktury a vlastností tenkých vrstev černého hliníku připraveného pomocí magnetronového naprašování**

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Petr Hruška, Ph.D.

Konzultant bakalářské práce: Ing. Michal Novotný, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2021

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V ..... dne .....  
Podpis autora



V prvom rade by som sa chcel poďakovať vedúcemu práce RNDr. Petrovi Hruškovi, Ph.D. za svedomité vedenie, venovaný čas, cenné podnety, odovzdané vedomosti a skúsenosti, no predovšetkým za jeho ľudský a pozitívny prístup, ktorý ma aj v týchto ťažkých časoch pandémie motivoval pri vypracovaní práce a inšpiroval k pokračovaniu v ďalšom štúdiu experimentálnej fyziky.

Ďalej by som sa chcel poďakovať aj ostatným ľuďom, bez ktorých by táto práca nevznikla. Vďaka patrí skvelému kolektívu zo sekcie optiky na oddelení analýzy funkčných materiálov FZÚ AV ČR, menovite konzultantovi Ing. Michalovi Novotnému, Ph.D. za pomoc v laboratóriu počas neprítomnosti vedúceho práce, Jorisovi More-Chevalierovi, Ph.D. za pomoc pri príprave vzoriek a RNDr. Ladislavovi Feketemu, Ph.D. za AFM meranie vzoriek ako aj diskusiu ohľadom získaných výsledkov. Nesmiem zabudnúť ani na odborníkov z iných pracovísk, najmä vďaka RNDr. Františkovi Lukáčovi, Ph.D. z ústavu fyziky plazmatu AV ČR za XRD meranie vzoriek a diskusiu ohľadom spracovania výsledkov. Ľuďom z katedry makromolekulovej fyziky MFF UK, Mgr. Janovi Hanušovi, Ph.D. za možnosť zmerať a pomoc pri meraní na SEM a RNDr. Pavlovi Solařovi, Ph.D. za poskytnutie jeho softvéru Solarius Particles na meranie veľkosti zrn.

Azda najväčšie poďakovanie však patrí mojej rodine a priateľom. Vaša láska a podpora počas celého štúdia znamená pre mňa ďaleko viac ako viem vyjadriť pár slovami napísanými na papieri. Ďakujem, že ste zo mňa sformovali človeka, ktorým som dnes.

Název práce: Studium struktury a vlastností tenkých vrstev černého hliníku připraveného pomocí magnetronového naprašování

Autor: Dejan Prokop

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Petr Hruška, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Tenké vrstvy černých kovů jsou charakteristické velmi drsným fraktálovitým povrchem. V porovnání s běžnými reflektivními kovy disponují černé vrstvy podstatně vyšším poměrem povrchu k celkovému objemu vzorky, vďaka čomu môžu byť využité napr. ako základ optických a chemických senzorov. V tejto bakalárskej práci sú skúmané a porovnávané vlastnosti tenkých vrstiev čierneho a reflektívneho hliníka s hrúbkou od 50 do 700 nm pripravených pomocou pulzného DC magnetronového naprašovania. Malé množstvo dusíka, ktoré je privedené počas depozície do komory, má za následok zmenu v štruktúre a raste čiernych vrstiev. Výrazne odlišná morfológia ich povrchu je skúmaná pomocou kontaktného profilometru, mikroskopie atomárnych síl a skenovacieho elektrónového mikroskopu. Merania získané týmito prístrojmi poskytujú cenné informácie týkajúce sa štruktúry povrchu ako aj spôsobu ich rastu. Bola pozorovaná rastúca závislosť drsnosti a strednej veľkosti kryštálov s hrúbkou vrstiev. Analýza vykonaná difrakciou röntgenového žiarenia ukazuje, že obe vzorky majú rovnakú kryštalickú štruktúru zodpovedajúcu plošne centrovanej kubickej mriežke. Spektrofotometrické meranie spekulárnej reflektancie umožňuje kvantitatívnu charakterizáciu optických vlastností oboch typov vrstiev. V oblasti vlnových dĺžok v ultrafialovej, viditeľnej a infračervenej oblasti vykazujú vzorky čierneho hliníka reflektivitu na úrovni jednotiek percent. Svetlo je na ich povrchu teda účinne absorbované, na rozdiel od reflektivných vrstiev s vysokou odrazivosťou.

Klíčová slova: tenké vrstvy, čierny hliník, magnetronové naprašovanie, morfológia, spektrofotometria

Title: Study of the structure and properties of black aluminium thin films prepared by magnetron sputtering

Author: Dejan Prokop

Department: Department of Low-Temperature Physics

Supervisor: RNDr. Petr Hruška, Ph.D., Department of Low-Temperature Physics

Abstract: Black metallic thin films are characterized by their excessively rough fractal-like surface structure. Furthermore, black metal films have a much bigger surface-to-volume ratio compared to classic reflective metals. Therefore, they can be used e.g. as a basis for optical or chemical sensors. In the present bachelor thesis, we study and provide a comparison between the properties of reflective and black thin films with thickness in the range of 50–700 nm prepared by pulsed DC magnetron sputtering. A small amount of nitrogen that is introduced during deposition to a chamber is responsible for a change in the structure and the growth of the black films. Different surface morphology is studied using a contact profilometer, atomic force microscope and scanning electron microscope. The measurements obtained by these instruments provide valuable information regarding the overall surface structure and means of growth. The surface roughness, as well as the mean crystallite size was observed to increase with the thickness of the films. The X-ray diffraction analysis shows that both types of film crystallize in the face-centered cubic crystal structure. Spectrophotometrical measurements of specular reflectance provide quantitative information about the optical properties. The ultraviolet, visible and near-infrared regions show a reflectivity of only about a few percent for black aluminium films. The incident light is effectively absorbed on their surface, in contrast to reflective layers with very high reflectivity.

Keywords: thin films, black aluminium, magnetron sputtering, morphology, spectrophotometry

# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>2</b>
<b>1 Teoretický úvod</b>	<b>4</b>
1.1 Tenké vrstvy a ich vlastnosti . . . . .	4
1.2 Príprava tenkých vrstiev . . . . .	6
1.2.1 Chemická depozícia z plynnej fázy . . . . .	7
1.2.2 Fyzikálna depozícia z plynnej fázy . . . . .	8
1.2.3 Magnetronové naprašovanie . . . . .	9
<b>2 Experimentálne metódy</b>	<b>15</b>
2.1 Profilometria . . . . .	15
2.2 Mikroskopia atomárnych síl . . . . .	18
2.3 Skenovacia elektrónová mikroskopia . . . . .	21
2.4 Charakterizácia optických vlastností . . . . .	25
2.4.1 Šírenie elektromagnetického žiarenia látkou . . . . .	25
2.4.2 Spektrofotometrické meranie reflektancie . . . . .	27
2.5 Difrakcia röntgenového žiarenia . . . . .	30
<b>3 Výsledky</b>	<b>35</b>
3.1 Pripravené vzorky . . . . .	35
3.2 Meranie profilometrie . . . . .	38
3.2.1 Kalibrácia profilometra . . . . .	38
3.2.2 Výsledky merania profilometrie . . . . .	38
3.3 Meranie AFM . . . . .	44
3.3.1 Prostredie Gwyddion . . . . .	44
3.3.2 Výsledky AFM meraní . . . . .	45
3.4 Meranie SEM . . . . .	55
3.4.1 Výsledky merania SEM . . . . .	55
3.5 Meranie optických vlastností . . . . .	62
3.5.1 Spektrofotometria a postup merania . . . . .	62
3.5.2 Výsledky merania reflektancie . . . . .	64
3.6 Meranie XRD . . . . .	68
3.6.1 Výsledky merania XRD . . . . .	68
<b>4 Štruktúra hliníkových vrstiev</b>	<b>75</b>
<b>Záver</b>	<b>79</b>
<b>Zoznam použitej literatúry</b>	<b>80</b>
<b>Zoznam obrázkov</b>	<b>85</b>
<b>Zoznam tabuliek</b>	<b>87</b>
<b>Zoznam použitých skratiek</b>	<b>89</b>

# Úvod

Tenké vrstvy sú oddávna využívané ľudstvom predovšetkým na zlepšenie niektorých požadovaných vlastností voči objemovým materiálom prostredníctvom ich nanášania na povrch materiálu alebo substrát. Prvotné využitie tenkých kovových vrstiev siaha dávno do minulosti, kedy plnili najmä dekoratívnu funkciu alebo pre svoju vysokú odrazivosť sa nanášali tenké vrstvy striebra či hliníka na sklo, a teda boli dôležité pre výrobu zrkadiel. Dnes majú svoje nezastupiteľné miesto, pretože ich nájdeme prakticky v každej oblasti ľudskej činnosti. Poskytujú zvýšenú ochranu proti mechanickému a chemickému poškodeniu, korózii, umožňujú lepšie prenášať elektrický náboj, účinne absorbujú alebo zabraňujú prenikaniu rôznym druhom žiarenia, majú antibakteriálne účinky, zefektívňujú premenu energie, katalytické procesy a pod. Vďaka týmto vlastnostiam sú neodmysliteľnou súčasťou fotovoltaiických článkov pre solárne panely, optických a chemických senzorov, elektrických obvodov, moderných displejov, slnečných okuliarov atď.

Prvé snahy o vytvorenie tenkých vrstiev z tmavých kovov sa zrodili z potreby vytvorenia povrchu, ktorý by bol schopný pohltiť dopadajúce (v tej dobe najmä rádiové) žiarenie. V roku 1930 prišiel A.H.Pfund s novým spôsobom výroby týchto vrstiev, ktorý prinášal oproti elektrolýze možnosť deponovať aj na krehké substráty bez toho, aby boli poškodené. Všimol si, že pri vyparovaní bizmutu sa vytvára reflektívny depozit, ktorý však pri vhodnom tlaku (zhruba 30 Pa) vytvorí veľmi tmavú vrstvu, ktorá odrážala len asi 1 % dopadajúceho svetla v infračervenej oblasti [1]. V nasledujúcich rokoch sa výskum čiernych kovov sústredil na hľadanie vhodných materiálov, ktoré by boli schopné odrážať veľkú časť dopadajúceho svetla v širokom intervale vlnových dĺžok, prevažne v infračervenej oblasti spektra pre konštrukciu detektorov a filtrov. Boli študované optické vlastnosti niekoľko ďalších čiernych kovových vrstiev vytvorených pomocou vyparovania, napríklad zinku či selénu [2], ale významnými sa v tomto ohľade stali práce L. Harrisa a jeho kolektívu, ktorí svoju pozornosť sústredili na depozíciu zlatých vrstiev, ktoré patria dodnes medzi najčastejšie sa vyskytujúce tenké vrstvy. Okrem optických meraní mali v tej dobe k dispozícii aj elektrónový mikroskop, ktorý im umožnil študovať morfológiu vzoriek, ako napríklad veľkosť a distribúciu častíc v závislosti na zmene depozičných podmienok [3][4]. Rovnako bol stredom záujmu aj výskum ich elektrických vlastností, ktoré ukázali, že aj napriek veľmi nízkej hustote zlata sú schopné viesť elektrický prúd [5][6]. Za ďalší pokrok prinášajúci nové možnosti charakterizácie povrchových štruktúr tenkých vrstiev vďačíme úsiliu G. Binniga, C. F. Quateho a Ch. Gerbera, ktorí v roku 1985 predstavili svoj mikroskop atomárnych síl, schopný rozlišovať detaily na povrchu aj nevodičských vzoriek na atomárnej úrovni. Autori tohto vynálezu už v tej dobe uvádzajú, že sú schopní dosiahnuť horizontálneho rozlíšenia 30 Å a vertikálneho dokonca 1 Å [7]. Okrem spomínaných vlastností je možné skúmať aj štruktúru tenkých vrstiev difrakčnými metódami, ktoré poskytujú informáciu o mriežových parametroch a hrúbke depozitu, či skúmajú prítomnosť porúch a deformácií kryštálovej mriežky [8]. Dôkladnejší výskum defektov kryštálovej mriežky s tzv. otvoreným objemom (napr. vakencie, dislokácie, klastry vakancií) a prípadne nanoporozit je možné uskutočniť prostredníctvom metód pozitronovej anihilačnej spektroskopie,

využívajúcej zväzku pomalých pozitronov s laditeľnou energiou [9][10].

V posledných rokoch sa venuje veľká pozornosť čiernym hliníkovým vrstvám, ktoré disponujú veľkou odolnosťou voči opotrebovaniu, majú vysokú adhéziu, sú pomerne stabilné a lacné na produkciu oproti iným kovovým vrstvám. V súčasnosti sa čierne vrstvy väčšinou nepripravujú vákuovým naparovaním, ale využívajú modernejšie techniky, ako napríklad magnetronové naprašovanie [11] (s touto metódou prípravy čierneho hliníka prišiel ako prvý práve kolektív na FZÚ okolo pána Ing. M. Novotného, Ph.D. [12]), elektrodepozícia alebo prostredníctvom úpravy povrchu vysoko-výkonnými laserovými zväzkami [13]. Napriek tomu, že samotný hliník je za bežných okolností veľmi reflektívny kov, ukazuje sa, že ak sa počas depozície privedie vhodné množstvo dusíka, má to za následok odlišnosť v procese jeho rastu a tvorbu čiernych depozitov s tzv. povrchovou štruktúrou pripomínajúcou oko nočných motýľov (anglicky „moth-eye structure“) s nízkou odrazivosťou a vysokou porozitou [14]. Narozdiel od klasického reflektívneho hliníka je čierne sfarbenie týchto vrstiev spôsobené jeho členitým fraktálovitým povrchom s prítomnosťou nanoporazit, ktoré absorbujú dopadajúce svetlo vďaka komplikovaným elektromagnetickým interakciám s povrchovými útvarmi menšími ako vlnová dĺžka použitého svetla, pri ktorých hraje dôležitú úlohu jav lokalizovanej povrchovej plazmónovej rezonancie [15]. Tieto vrstvy disponujú reflektanciou na úrovni 6 % a absorptanciou až 90 % vo viditeľnej oblasti spektra pri hrúbke vrstvy 100 nm [16]. Podobné výsledky sa podarilo dosiahnuť aj úpravou laserovým zväzkom pre titanové vrstvy [17][18], zlato [19] a iné kovy.

Cieľom tejto bakalárskej práce je výroba a charakterizácia základných fyzikálnych vlastností tenkých vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka pomocou magnetronového naprašovania. Na tento účel bolo pripravených 5 vzoriek reflektívneho a 5 vzoriek čierneho hliníka, líšiace sa ich hrúbkou. V teoretickej časti v kapitole 1 preto vysvetľujeme základné pojmy spojené s tenkými vrstvami a poskytujeme základný prehľad, akými metódami je možné tenké vrstvy pripraviť - fyzikálnu a chemickú depozíciu z plynnej fázy. Kapitola 2 je venovaná popisu experimentálnych metód, ktoré boli použité v tejto práci. Morfológia vzoriek bola skúmaná prostredníctvom profilometra, mikroskopu atomárnych síl a skenovacieho elektrónového mikroskopu. Pre popis optických vlastností našich vrstiev sme vykonali merania spekulárnej reflektancie a na štruktúrnu analýzu slúžili merania difrakcie röntgenového žiarenia. V tretej kapitole zhrňame proces prípravy našich vzoriek a uvádzame výsledky meraní. V poslednej štvrtej kapitole poskytujeme komplexné zhrnutie vlastností našich vzoriek a porovnanie s obdobnými, už publikovanými výsledkami meraní.

# 1. Teoretický úvod

V nadchádzajúcej kapitole uvedieme základné termíny viažuce sa k tenkým vrstvám, spolu s ich fyzikálnymi vlastnosťami, ktoré je možno skúmať. Stručne si predstavíme najčastejšie využívané spôsoby prípravy tenkých vrstiev, vrátane ich výhod a nevýhod, najmä fyzikálnu a chemickú depozíciu z plynnej fázy. Taktiež sa pokúsime naznačiť, ako vplývajú odlišné spôsoby prípravy tenkých vrstiev na ich výslednú štruktúru.

## 1.1 Tenké vrstvy a ich vlastnosti

Termínom tenké vrstvy označujeme malú vrstvu materiálu, ktorá sa nachádza viac-menej rovnomerne rozmiestnená pozdĺž povrchu iného materiálu. Nakoľko neexistuje jednoznačná definícia, ktorá by stanovila presné rozmedzie hrúbok, kedy by sa vrstva dala považovať ešte za tenkú, väčšinou tenké vrstvy dosahujú hrúbok od jednotiek nanometrov (v ideálnom prípade monoatomárne vrstvy) až po niekoľko desiatok mikrometrov. Pokiaľ je niekoľko tenkých vrstiev umiestnených na sebe hovoríme o multivrstve. Multivrstvy môžu mať periodickú štruktúru, môžu byť na seba umiestňované podľa určitého vzoru alebo je ich štruktúra úplne náhodná.

Proces, pri ktorom sa kontrolovaným spôsobom vytvárajú tenké vrstvy nazývame depozícia. Počas depozície sa vrstva nanáša na podložku - substrát, ktorý zásadne ovplyvňuje rast a vlastnosti vrstiev. Väčšinou sa ako vhodný substrát volí sklo, amorfné substráty napr. tavený kremeň (FS z angl. fused silica) či zafír a ako kryštalické substráty kremík, MgO príp. iné materiály, ktorých voľba sa líši od deponovaného materiálu a požadovaných vlastností. Pred samotnou depozíciou je nutné, aby substrát bol dostatočne čistý, teda aby neobsahoval prímesy iných látok a nečistoty na povrchu. Tie by mohli zásadne ovplyvniť napr. adhéziu, čiže vzájomnú prílnavosť substrátu a vrstvy. Depozíciou vhodných materiálov dokážeme zlepšiť povrchové vlastnosti pevných látok, ako sú napríklad ich optická odrazivosť a priepustnosť, absorpcia, pevnosť, odolnosť voči treniu, korózii, priepustnosť vody a rôznych plynov, elektrické vlastnosti a pod. Práve vďaka tomu zohrávajú dôležitú úlohu pri výskume a vývoji nových materiálov s unikátnymi vlastnosťami. Významným parametrom, ktorý charakterizuje depozíciu je tzv. depozičná rýchlosť, teda prírastok v hrúbke vrstvy za jednotku času. Nielen voľba vhodného materiálu a substrátu, ale prevažne mikroštruktúra a morfológia povrchu vrstvy sú rozhodujúcim faktorom na vytvorenie materiálu najviac vyhovujúcim našim zvoleným kritériám a závisia najmä od voľby optimálnej depozičnej metódy. Vo všeobecnosti platí, že časovo náročnejšie metódy prípravy tenkých vrstiev (s malou depozičnou rýchlosťou) umožňujú získať kvalitnejšie vrstvy. Z tohto dôvodu je nutné pre praktické účely nájsť vhodný kompromis medzi kvalitou získaných depozitov a dĺžkou depozície.

Podľa štruktúry a veľkosti povrchových útvarov (často označovaných ako zrná), môžeme tenké vrstvy rozdeliť do troch základných skupín. Amorfné tenké vrstvy nevykazujú kryštalickú štruktúru a atómy majú tzv. krátkodosahové priestorové usporiadanie. Nanokryštalické vrstvy už majú kryštalickú štruktúru (peri-

odicky sa opakujúce pravidelné ďalekodosahové priestorové usporiadanie atómov) a stredná veľkosť zŕn dosahuje 10 až 100 nm. Napokon polykryštalické vrstvy disponujú taktiež kryštalickou štruktúrou, avšak stredná veľkosť zŕn je v tomto prípade väčšia a môže dosahovať aj niekoľko mikrometrov. Zrná vznikajú prostredníctvom tzv. nukleácie, procesu vyvolaného fázovým prechodom, kedy lokálne fluktuácie hustoty atómov umožnia formovanie stabilných<sup>1</sup> zárodkov budúcich zŕn.

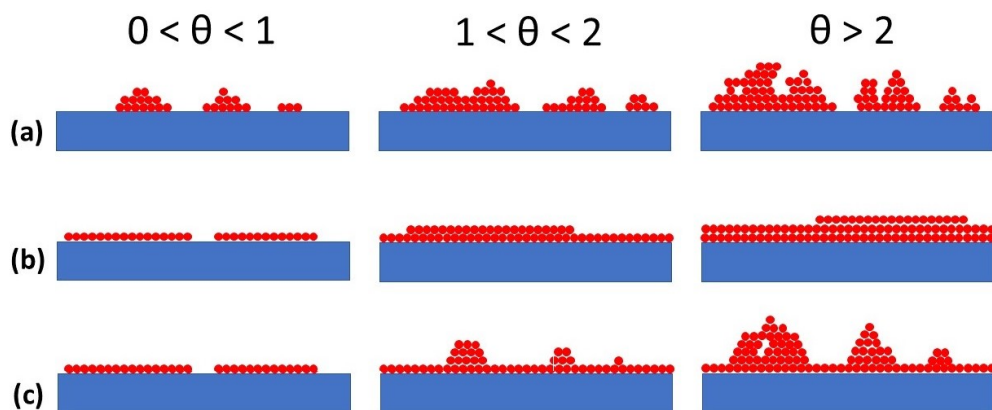
Okrem veľkosti zŕn možno vrstvy charakterizovať podľa spôsobu ich rastu. Existujú tri základné „módy“ akými môžu rásť tenké vrstvy počas depozície [20] a tie sú schematicky znázornené na obrázku 1.1:

- Počas tzv. Volmer-Weberovho rastu vznikajú „izolované ostrovy“, teda sa tvoria stabilné zhľuky, ktoré nemajú tendenciu sa spájať. Tento rast je typický pre vrstvy, kde je vzájomná príťažlivosť medzi atómami deponovaného materiálu väčšia ako medzi atómami a substrátom, čo je častý príklad pri depozícii kovových vrstiev na dielektrickej podložke alebo na kontaminované substráty.
- Pri tzv. Frank–van der Merweovom raste sú sily vzájomnej príťažlivosti medzi atómami navzájom približne rovnako veľké ako medzi atómami a substrátom, takže dochádza k akémusi „ideálnemu“ rastu vrstvy po vrstve bez prítomnosti defektov. Niekedy sa tento rast spája s pojmom epitaxia, ktorý vyjadruje proces rastu vrstvy s veľmi vysokou mierou usporiadanosti už od substrátu, vďaka čomu tvorí monokryštalickú vrstvu s jednou spoločnou orientáciou. Ak je materiál substrátu rovnaký ako materiál vrstvy, nazývame tento proces homoepitaxiou. Naopak, ak sú použité odlišné materiály, hovoríme o heteroepitaxii. Je významná predovšetkým pre výrobu polovodičových súčiastok.
- Posledným je tzv. Stranski-Krastanow mód, ktorý je kombináciou predošlých dvoch. Na začiatku rastie vrstva po vrstve, no po prekročení istej kritickej hrúbky, začne byť tento rast energeticky nevýhodný a začnú sa na jeho povrchu formovať izolované ostrovy.

Zoznam fyzikálnych vlastností, ktoré sú pri štúdiu tenkých vrstiev vhodné skúmať je obsiahly. Charakterizácia vzoriek je dôležitá, avšak požaduje, aby boli nami vyrobené vzorky reprodukovateľné za rovnakých podmienok prípravy. Pokiaľ je reprodukovateľnosť zabezpečená, je možné skúmať vplyv týchto podmienok na výsledné vlastnosti vrstiev, menovite mechanické (napr. hrúbka vrstvy, adhézia vrstvy a substrátu, prirodzené starnutie či stabilita vzoriek, zloženie a prítomnosť prímiesí, hustota, drsnosť, porozita, pomer povrchu k objemu vzorku), tribologické (napr. prítomnosť vnútorného napätia, tvrdosť - reakcia na vonkajší tlak), optické (napr. odrazivosť, absorpcia, priehľadnosť, index lomu), elektrické (rezistivita, hustota a pohyblivosť nosičov elektrického náboja, typ vodivosti) či magnetické (permeabilita, magnetizácia, usporiadanie domén, či typ magnetika). Tieto vlastnosti môžu byť vyjadrené absolútne - konkrétnou hodnotou alebo relatívne - voči iným vzorkám. Navyše môžu byť vlastnosti vzoriek rovnaké pre celú vzorku či jej veľkú oblasť alebo sa môžu meniť v závislosti od zvoleného miesta,

<sup>1</sup>Stabilným sa v tomto prípade myslí nukleačné jadro, ktorého pravdepodobnosť, že sa rozpadne je menšia ako pravdepodobnosť, že bude naďalej rásť.





Obr. 1.1: Schéma základných troch módov rastu tenkých vrstiev: (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van der Merwe, (c) Stranski-Krastanow. Parameter  $\theta$  vyjadruje pomer zaplnenia povrchu atómami voči monoatomárnej vrstve (vtedy  $\theta = 1$ ).

takže možnosť existencie týchto odlišností musí byť pri vyhodnocovaní výsledkov vzatá do úvahy. Taktiež môžeme niektoré informácie o vzorkách získavať už priamo počas depozície (*in-situ*) a niektoré merania majú deštruktívny charakter, teda vedú k znehodnoteniu až zničeniu vzorky po vyhodnotení merania.

## 1.2 Príprava tenkých vrstiev

V súčasnosti existuje veľké množstvo depozičných metód, ktoré možno klasifikovať podľa rozličných kritérií, pričom pri výrobe vrstvy sa môže kombinovať aj niekoľko metód zároveň. V najjednoduchšom prípade môžeme odlišiť od seba metódy, ktoré vyžadujú pri príprave vrstiev vákuum a iné metódy využívajúce napríklad roztoky. Do tejto druhej kategórie môžeme zaradiť aj depozíciu pomocou elektrolýzy. Je to jedna z najjednoduchších a najlacnejších známych metód, ktorá umožňuje vytvárať tenké vrstvy prostredníctvom prechodu jednosmerného elektrického prúdu. Základom je roztok obsahujúci rozpustenú soľ kovu, ktorý chceme deponovať. Do tohto roztoku sa umiestnia elektródy, na ktoré sa privedie DC napätie. To spôsobí, že sa soľ začne rozpadáť na kladné a záporné ióny, pričom kladné ióny sú následne elektrickým prúdom deponované na katóde. Medzi ďalšie takéto procesy možno zaradiť napríklad aj dobre známu tlač, kedy sa drobné kvapky kvapaliny (najčastejšie atramentu) nanášajú na substrát spravidla vytvárajúci určitý vzor. V tejto práci však primárne venujeme pozornosť depozičným metódam využívajúcim vákuovú techniku, ktoré popíšeme stručne v tejto sekcii, pričom magnetronové naprašovanie rozoberieme podrobnejšie v samostatnej časti.

Depozícia tenkých vrstiev sa odohráva v depozičnej komore, ktorá umožňuje vykonávať ich prípravu za nízkeho tlaku. Pri znižovaní tlaku v depozičnej komore sa znižuje stredná voľná dráha častíc, čo umožňuje lepšie lokalizovať miesto, kde chceme deponovať. Veľkosť tlaku je regulovaná množstvom plynu, ktoré je privedené do komory a kontrolované prostredníctvom meračov prietoku. Odsávanie prebytočného plynu je zabezpečované prostredníctvom rôznych výviev. Štandardne sa rozlišujú dva základné depozičné procesy na základe toho, či je mechanizmus depozície primárne chemický alebo fyzikálny. Oba tieto postupy majú

spoločné, že sa depozícia deje v týchto základných samostatných krokoch [20]:

1. Vytváranie (syntéza) deponovaných atómov zo zdroja.
2. Ich prenos zo zdroja na substrát.
3. Dopadanie na substrát a následný rast vrstvy.

### 1.2.1 Chemická depozícia z plynnej fázy

Chemická depozícia z plynnej fázy (CVD) označuje proces, pri ktorom je pevný substrát vystavený jednému alebo viacerým plynným látkam (označovaným ako prekursory) a tie reagujú alebo sa rozkladajú na povrchu substrátu, čím vytvárajú tenkú vrstvu. Substrát sa počas depozície udržiava na požadovanej zvýšenej teplote (až do teplôt dosahujúcich 2200 °C v prípade depozície pyrolytického grafitu z metánu [21]), aby bolo dosiahnutá väčšia rýchlosť chemickej reakcie. V niektorých prípadoch však môže dochádzať k tepelnej degradácii materiálu, čo kladie obmedzenia na teplotu depozičného procesu. Nakoľko prekursor úplne obklopuje substrát, tak vrstvy vznikajú na každom povrchu substrátu, čo umožňuje depozície aj na substrátoch majúcich zložitý tvar a vytvorené vrstvy sú väčšinou veľmi homogénne, chemicky čisté a odolné voči opotrebovaniu. Avšak produkty, ktoré vzniknú pri chemickej reakcii môžu byť často toxické, na čo treba dávať pozor pri konštrukcii depozičnej komory. Počas depozície je možné meniť niekoľko parametrov, ako napríklad chemické zloženie prekursorov a substrátu, teplotu substrátu, tlak v depozičnej komore atď.

V súvislosti s CVD procesmi sa používa niekoľko prívlastkov a skratiek, ktoré umožňujú lepšiu klasifikáciu tohto komplexného procesu do rôznych kategórií. Na základe veľkosti tlaku, ktorý je použitý v depozičnej komore rozlišujeme:

- APCVD (Atmospheric pressure CVD) - Využíva depozície pri atmosférickom tlaku
- LPCVD (Low pressure CVD) - Depozícia pri tlakoch nižších ako atmosférický tlak.
- UHVCVD (Ultra-high vacuum CVD) - Depozícia pri veľmi nízkych tlakoch, väčšinou menších ako  $10^{-6}$  Pa.

Pokiaľ nie je možné použiť vysoké teploty, je možné okrem konvečnej CVD metódy chemickú reakciu urýchliť pomocou plazmy generovanej externým zdrojom elektrického napätia (AC aj DC) a hovoríme o PECVD (Plasma-enhanced CVD). Táto metóda je založená na zvýšení energie plynnej fázy pomocou jej ionizácie v plazmatickom výboji medzi elektródami. Medzi ďalšie využívané metódy založené na tomto princípe patria MPCVD (Microwave Plasma CVD) a RPECVD (Remote plasma-enhanced CVD). Ak sú ako prekursor použité organické kovy, hovoríme o MOCVD (Metalorganic CVD). Okrem plazmy možno využiť ako stimulátor aj svetlo, vtedy hovoríme o metóde PICVD (Photo-initiated CVD) alebo ak je použitý laserový zväzok tak LACVD (Laser-assisted CVD). Detailnejší prehľad týchto jednotlivých procesov možno nájsť napríklad v [20][21][22].

Vďaka svojim výhodám je metóda CVD v súčasnosti využívaná pri výrobe polovodičových súčiastok pre solárne panely a integrované obvody, LED diód, kovov s vysokou teplotou topenia napr. wolfrámu alebo dokonca syntetických diamantov.

### 1.2.2 Fyzikálna depozícia z plynnej fázy

Fyzikálna depozícia z plynnej fázy (PVD) označuje skupinu vákuových depozičných metód, pri ktorých sú tenké vrstvy vytvárané uvádzaním atómov z pôvodne pevného materiálu (označovaného ako terč) do plynnej fázy prostredníctvom mechanických, termodynamických alebo elektromechanických procesov a ten následne kondenzuje na substráte. Pokiaľ sú do depozičnej komory privedené aj ďalšie plyny reagujúce s plynnou fázou za súčasného vytvorenia nových zlúčenín, potom tento proces nazývame reaktívna depozícia, v opačnom prípade hovoríme o depozícii bez reakcie. Prvá zo spomenutých metód umožňuje vytvárať veľké množstvo rôznych druhov vrstiev od tých s jednoduchým zložením až po zložité štruktúry (komplexné zlúčeniny, multivrstvy a pod.) s ľahkou reprodukovateľnosťou, veľmi variabilnými hrúbkami vrstiev a depozičnými rýchlosťami od jednotiek nanometrov až po desiatky mikrometrov za sekundu (pre hliník boli dosiahnuté rýchlosti až  $25\text{ }\mu\text{m}$  za sekundu využitím odparovania elektrónovým zväzkom [20]). Narozdiel od CVD, pri PVD nevznikajú ani žiadne toxické látky, ktoré by mohli byť nebezpečné pre človeka alebo životné prostredie. Takisto je výhodou, že zatiaľ čo pri CVD je nutné nájsť vhodný prekursor, v prípade PVD je možné odpariť prakticky ľubovoľnú látku. V nasledujúcom texte predstavíme niektoré najrozšírenejšie PVD metódy prípravy tenkých vrstiev a to konkrétne vákuové naparovanie, naparovanie elektrónovým zväzkom, pulznú laserovú depozíciu, iónové plátovanie a magnetronové naprašovanie.

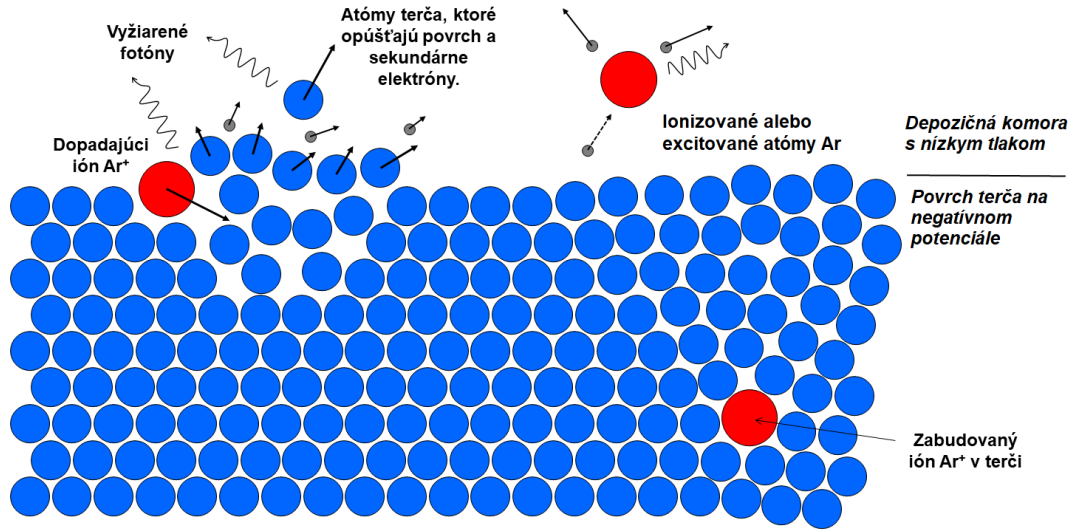
Pri vákuovom naparovaní je plynná fáza produkovaná v depozičnej komore s určitým nízkym tlakom tak, že sa terču dodáva teplo, ktoré spôsobí jeho zohriatie na teplotu potrebnú pre uvoľňovanie atómov sublimáciou a tie následne kondenzujú na chladnejšom substráte. Terč z materiálu, ktorého vrstvu chceme vytvoriť, sa umiestňuje do špeciálneho výparníku, často v tvare lodičky, odkiaľ pochádza jej názov. Pracovný tlak v komore je volený tak, aby odparené častice postupovali na substrát priamo a minimalizovali sa reakcie či zrážky so zvyškovým plynom v komore. Z tohto je zrejmé, že depozičná rýchlosť závisí takisto od vzdialenosti terč-substrát (túto vzdialenosť často označujeme aj pri ostatných PVD metódach ako pracovná vzdialenosť). Príliš nízka teplota vedie k spomaleniu odparených atómov, čo vytvára priestor na reakcie so zvyškovým plynom a k vzniku čiastočným oxidovým vrstvám. Naopak príliš rýchle vyparovanie pri veľmi vysokej teplote vedie k zrážkam odparených častíc medzi sebou, pričom časť z nich sa vracia späť do terča a časť dopadá na substrát s veľkou energiou, výsledkom čoho je vytvorenie menej kvalitných vrstiev. Za predpokladu, že medzi časticami nedochádza k vzájomným zrážkam je možné odvodiť, že energie dopadajúcich častíc aj pre vysoké teploty dosahujú len niekoľko desiatín eV [21], čo je ďaleko menej ako pri naprašovaní alebo iónovom plátovaní. Jednoduchosť tejto metódy umožňuje umiestniť do komory niekoľko terčov a pripravovať tak kompozitné vrstvy. Takýmto spôsobom je možné pripravovať aj epitaxné vrstvy metódou MBE (molecular-beam epitaxy), vďaka veľmi malej depozičnej rýchlosti.

Dodávanie energie sa môže diať napríklad priamym zohrievaním odporovým vláknom umiestneným pod lodičkou, kedy pri prechode elektrického prúdu sa vlákno v dôsledku Joulovho tepla zahrieva a toto teplo sa vedením prenáša na terč. Podobného efektu môžeme dosiahnuť aj zväzkom vysoko-energetických elektrónov, ktoré sú emitované z elektrónového dela (tvoreného najčastejšie volfrámovým vláknom, kde podobne ako predtým prechodom elektrického prúdu sa

vlákno zahrieva a termoemisiou sa uvoľňujú elektróny). Dopadom elektrónov na malú oblasť na terči sa mení veľká časť ich kinetickej energie na teplo - hovoríme o naparovaní elektrónovým zväzkom (e-beam evaporation). Väčšinou tieto elektróny nedopadajú na terč priamo, ale dráha elektrónov je zakrivená magnetickým poľom (najčastejšie o uhol 180 až 270 °), aby vlákno neležalo priamo v ceste vypareným atómom. Pulzná laserová depozícia (PLD) zas využíva vysoko-výkonné laserové pulzy, ktoré sú zaostrené do malej oblasti na povrchu terča, kde je energia tohto zväzku absorbovaná a spotrebovaná na rozbitie väzieb medzi atómami, čím lokálne dochádza k ablácii a následnému vyparovaniu materiálu z terča. Vyparený materiál obsahujúci ióny, molekuly, ale aj neutrálne atómy postupuje smerom k substrátu umiestnenom oproti terču, kde opäť kondenzuje, pričom sa často predpokladá jeho stechiometrický prenos. Atómy možno vypariť aj prostredníctvom elektrického výboja, ktorý vytvára obrovskú teplotu v okolí terča. Napokon už spomínané iónové plátovanie (ion plating) označuje proces, pri ktorom vyparené atómy navyše prechádzajú výbojom, ktorý spôsobí ionizáciu niektorých atómov počas svojej cesty na substrát. Z tohto pohľadu sa jedná o hybridný proces, ktorý kombinuje vákuové naparovanie s naprašovaním, ktoré bude vysvetlené v nasledujúcej sekcii, následkom čoho je zmena základných vlastností vrstiev, ako napríklad mikroštruktúra a prítomnosť vnútorného stresu. Na substrát je privedený záporný náboj, čím naň dopadajú vysoko-energetické ióny, ktoré odprašujú z neho nečistoty. Výsledkom je zlepšenie adhézie a zvyšuje sa čistota vrstvy. Vedľajším efektom je v tomto prípade ohrievanie substrátu.

### 1.2.3 Magnetronové naprašovanie

Vzorky študované v tejto bakalárskej práci boli pripravené metódou DC magnetronového naprašovania. Vo všeobecnosti naprašovaním (sputtering) rozumíme PVD metódu, pri ktorej sú atómy uvádzané do plynnej fázy prostredníctvom atómov pracovného plynu, ktorý odovzdáva svoju hybnosť atómom na povrchu terča. Zjednodušeným modelom si môžeme interakciu medzi pracovným plynom a atómami terča predstaviť ako nepružnú zrážku tuhých guľí (viď. obrázok 1.2). Ako pracovný plyn sa spravidla volí niektorý z inertných plynov (v našom prípade bol použitý argón, no možno použiť aj neón či kryptón), aby nedochádzalo k reakciám s atómami terča. Avšak dopadajúce atómy pracovného plynu menia časť svojej energie aj na teplo, preto musí byť terč po celý čas ochladzovaný (v našom prípade vodou). Argón je ionizovaný výbojom, ktorý je udržiavaný vďaka privedenému elektrickému napätiu a ióny  $\text{Ar}^+$  sú následne urýchľované elektrickým poľom na povrch terča, ktorý slúži ako katóda. Atómy argónu bombardujú povrch terča a vyrážajú z neho atómy a sekundárne elektróny alebo sa zabudujú do terča. Sprievodným efektom je vznik charakteristického žiarenia spôsobeného fotónmi emitovanými pri deexistácii argónu a atómov terča. Pre argónovú atmosféru a hliníkový terč má typické fialové sfarbenie, ktorého fotografia sa nachádza na obrázku 1.3a. Odprašené atómy, podobne ako predtým, putujú smerom k substrátu, kde kondenzujú a vytvárajú tenkú vrstvu. Energia dopadajúcich atómov na substrát je aspoň o jeden rád väčšia ako v prípade naparovania [20]. Efektivitu naprašovania popisuje veličina výťažok (sputtering yield), čiže množstvo odprašených atómov na jeden kation pracovného plynu. Tento parameter je závislý od použitého materiálu terča, pracovného plynu, veľkosti napätia na terči



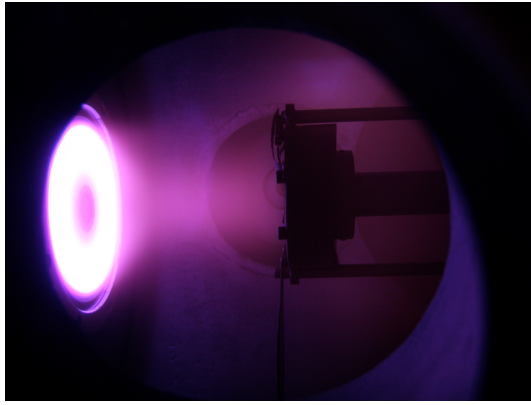
Obr. 1.2: Zjednodušená schéma modelu naprašovania ako interakcie tuhých guľí. Urýchlené ióny argónu narážajú na povrch terča, na ktorý je privedený záporný potenciál a môžu z neho buď vyraziť atómy alebo sa zabudovať do terča, čo spôsobuje znečistenie a vznik porúch v terči. Okrem atómov sú vyrážané aj sekundárne elektróny, ktoré môžu spôsobiť ďalšiu ionizáciu častíc argónu tvoriaceho plazmu v tesnej blízkosti terča. Pri deexcitácii argónu sú vyžiarené fotóny, ktoré spôsobujú charakteristické sfarbenie výboja v depozičnej komore. Obrázok bol získaný a upravený z [23].

ako aj od uhlu, pod ktorým ióny dopadajú na terč. Depozičná rýchlosť je pre naprašovanie spravidla menšia ako pri naparovaní. Popis závislosti výťažku na energii dopadajúcich iontov je možné uskutočniť na základne teoretických modelov, semiempirických vzťahov alebo prostredníctvom počítačových simulácii napr. pomocou tzv. SRIM kódu [20].

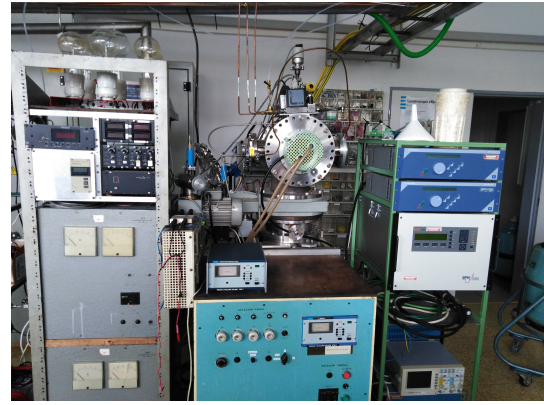
V blízkosti terča je následne zapálený tlejúci výboj. Pre depozíciu je nutné, aby bol výboj samostatný, teda aby bol produkovaný dostatočný počet sekundárnych elektrónov pre ďalšiu ionizáciu argónu. To dosiahneme zvýšením napätia nad určitú kritickú hodnotu  $U_d$ , ktorú je možné získať z Paschenovho zákona v závislosti na tlaku v komore  $p$  a vzdialenosti medzi elektródami  $d$  ako [21]:

$$U_d = B \frac{pd}{\ln pd + \ln \frac{A}{\ln(1+\frac{1}{\gamma})}} \quad (1.1)$$

kde  $A, B$  sú konštanty závislé od voľby pracovného plynu a  $\gamma$  je stredný počet sekundárnych elektrónov, ktorý sa uvoľní z terča po zásahu kladným ionom. Graficky je táto závislosť znázornená na obrázku 1.4. Vidíme, že pre istú hodnotu súčinu  $(pd)_0$  dosahuje kritické napätie minimum. Ďalšie zvyšovanie tlaku za konštantnej vzdialenosti elektród totiž spôsobí, že stredná voľná dráha elektrónov sa zníži, čoho následkom sú častejšie zrážky a elektrón tak nezíska dostatok energie na ionizáciu atómov pracovného plynu. Podobne ak je tlak príliš nízky, tak je stredná voľná dráha elektrónu príliš veľká a tak väčšina elektrónov skončí na stenách aparatury. Naopak ak zostáva tlak konštantný a budeme zväčšovať



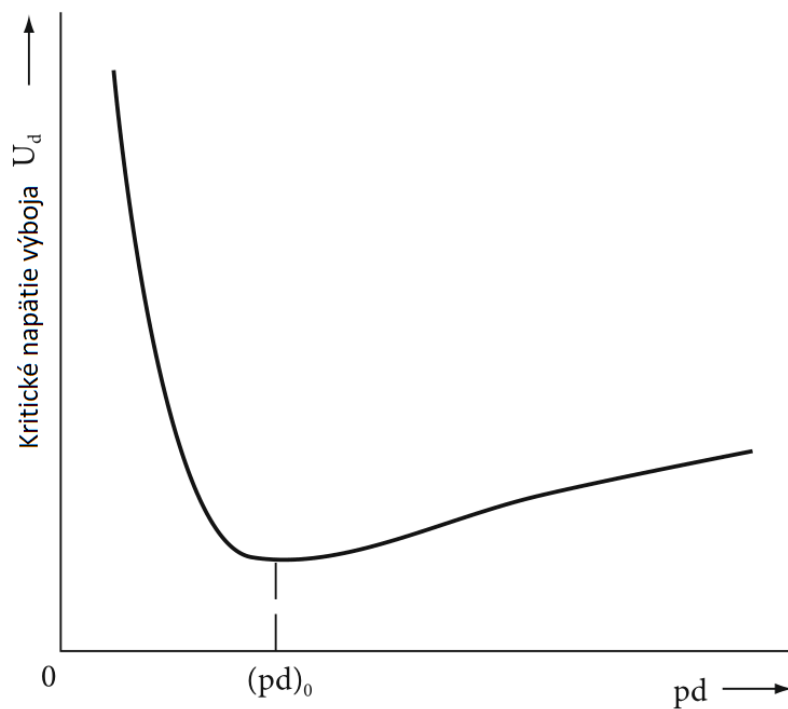
(a) Fotografia výboja v argónovej atmosfére pri depozícii tenkých vrstiev hliníka.



(b) Fotografia aparatury pre depozíciu tenkých vrstiev pomocou pulzného DC magnetrónového naprašovania. V strede sa nachádza depozičná komora, napravo zdroj napätia a naľavo kontrolný panel pre prietok argónu a dusíka.

Obr. 1.3: Depozícia tenkých hliníkových vrstiev.

vzdialenosť medzi elektródami, intenzita elektrického poľa bude klesať a elektróny nezískajú opäť dostatočnú energiu na ionizáciu. Posledným prípadom je ak je vzdialenosť elektród príliš nízka. V takom prípade je elektrické pole veľké a emitované elektróny majú príliš veľkú energiu. Účinný prierez ionizácie rýchlo klesá s rastúcou energiou, takže pravdepodobnosť ionizácie klesá.



Obr. 1.4: Grafické znázornenie Paschenovho zákona z rovnice (1.1) ako závislosť kritického napätia výboja na súčine tlaku a vzdialenosti elektródy.

Typicky naprašovanie prebieha v kombinácii so zdrojom magnetického poľa nazývaného magnetrón, vytvárajúceho magnetické pole v okolí terča a vtedy túto metódu nazývame magnetrónové naprašovanie. Hlava magnetrónu je tvorená väčšinou sústavou permanentných magnetov, ktoré tvoria magnetický obvod tak, že magnetické indukčné čiary nútia sekundárne elektróny emitované z povrchu terča pohybovať sa po uzavretých slučkách, a tým zvyšujú pravdepodobnosť ionizácie pracovného plynu v tesnej blízkosti terča (viď. obrázok 1.5a). Výhodou použitia magnetrónu je, že je možné deponovať aj pri nižších tlakoch. Vďaka magnetickému poľu sa menej elektrónov stráca na stenách komory, takže je väčší počet elektrónov k dispozícii na ionizáciu pracovného plynu a depozícia je efektívnejšia. Pri pohybe elektrónu s veľkosťou elektrického náboja  $e$  v elektromagnetickom poli s vektorom intenzity elektrického poľa  $\vec{E}$  a magnetickou indukciou  $\vec{B}$  pôsobí na ňu Lorentzova sila daná:

$$\vec{F} = e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (1.2)$$

kde  $\vec{v}$  je vektor rýchlosti elektrónu. Na základe veľkosti elektrického poľa resp. magnetickej indukcie môžeme rozlíšiť tieto základné špeciálne prípady:

- Pre homogénne elektrické pole v smere osi  $z$  kolmej na rozhranie terča a bez prítomnosti magnetického poľa (tj.  $\vec{E} = (0,0,E_0)$  a  $\vec{B} = \vec{0}$ ) dochádza k urýchľovaniu elektrónu rovnobežne so smerom elektrického poľa.
- Pre homogénne magnetické pole v smere osi  $z$  kolmej na rozhranie terča a bez prítomnosti elektrického poľa (tj.  $\vec{B} = (0,0,B_0)$  a  $\vec{E} = \vec{0}$ ) dochádza k zakrивovaniu trajektórie elektrónu a pohyb sa deje po kružnici. Polomer kružnice  $R$  je jednoducho možné vyjadriť z rovnosti dostredivej a magnetickej sily:

$$R = \frac{v_{\perp} m_e}{e B_0} \quad (1.3)$$

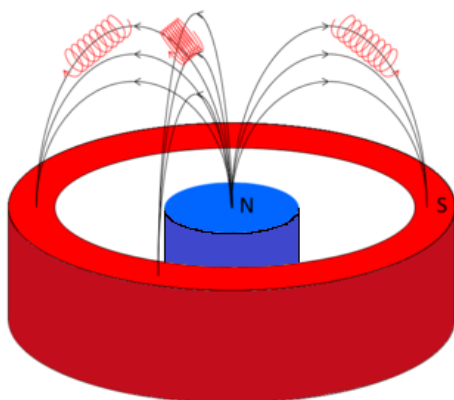
kde  $v_{\perp}$  predstavuje zložku rýchlosti kolmú na os  $z$  a  $m_e$  je hmotnosť elektrónu.

- Ak sú prítomné homogénne elektrické aj magnetické pole, ktoré sú navyše na seba kolmé (tj. napr.  $\vec{E} = (0,0,E_0)$  a  $\vec{B} = (B_{0x}, B_{0y}, 0)$ ), potom dochádza k tzv.  $E \times B$  driftu a častica sa pohybuje po špirálovitej dráhe.

V našom prípade sme použili planárny magnetrón (1.5a), zložený z dvojice magnetov umiestnených pod terčom. V strede sa nachádza valcový magnet a pozdĺž obvodu je prstencový magnet. Výsledný pohyb elektrónov sa deje po naznačených uzavretých slučkách. Magnetické pole je silnejšie bližšie k povrchu, čo zníži polomer dráhy. V mieste, kde sú magnetické indukčné čiary rovnobežné s povrchom vodiča je ionizácia najúčinnejšia. Preto vznikajú na ňom miesta - tzv. erózne cesty (pozorujeme na obrázku 1.5b), kde je materiál odprašovaný efektívnejšie a dochádza k jeho nerovnomernému stenčovaniu. Tento efekt vedie k nedokonalému využitiu celkového množstva materiálu terča. Cieľom je tento efekt minimalizovať napríklad voľbou vhodnej geometrie magnetrónu, jeho rotovaním či pohybom magnetov pod terčom.

Podľa charakteru privedeného napätia na magnetrón rozlišujeme niekoľko rôznych spôsobov depozície magnetrónovým naprašovaním. Najjednoduchší spôsob





(a) Schéma planárneho magnetronu s vyznačeným smerom magnetických indukčných čiar. Obrázok bol získaný a upravený z [23].



(b) Hliníkový terč umiestňovaný na vrch magnetronu s jasne viditeľnou eróznou cestou po viacnásobnej depozícii.

Obr. 1.5: Depozícia s využitím planárneho magnetrónu.

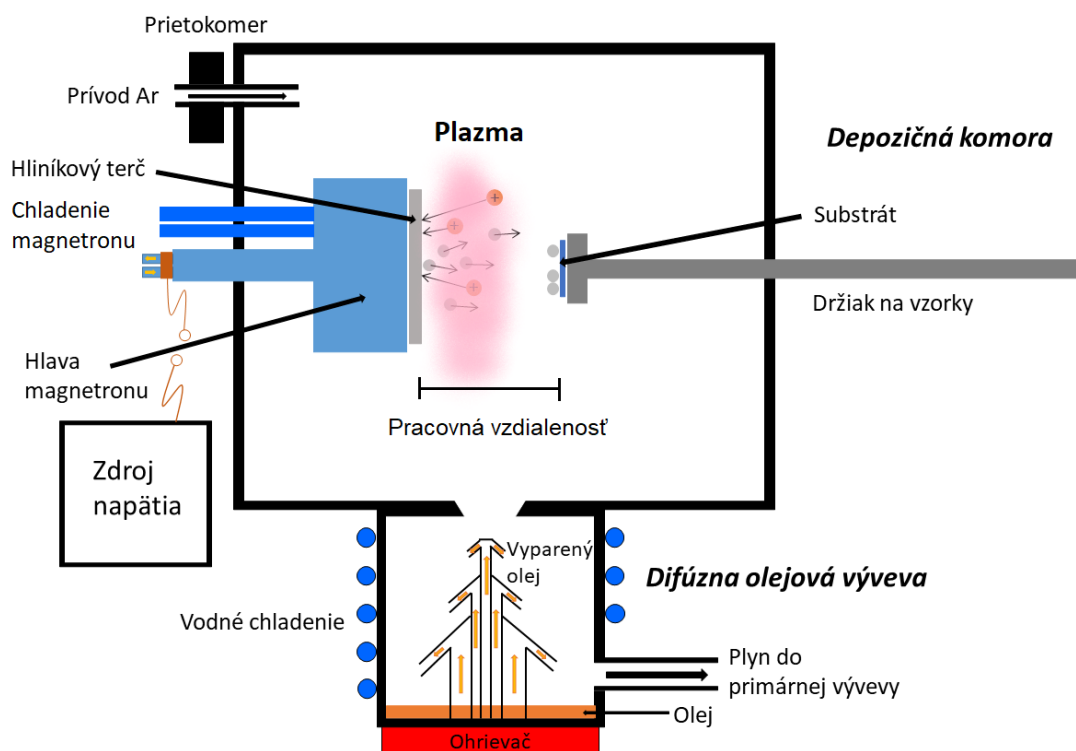
je priviesť na terč jednosmerný prúd (DC). V tejto konfigurácii sa zväčša uzemnený substrát nachádza oproti terču. DC naprašovanie môže prebiehať v móde s konštantnou hodnotou prúdu alebo môže byť prúd privádzaný v pulzoch, kedy sa cielene strieda zapínanie (vysoké napätie) a vypínanie zdroja (nulové napätie) s určitou frekvenciou (väčšinou v rozsahu 1-250 kHz). V oboch prípadoch musí byť terč z elektricky vodivého materiálu, aby sa na povrchu terča nezhradzoval povrchový náboj zabráňujúci dopadaniu ďalších nabitých iónov a eventuálne vedie k vzniku výbojov (angl. arc). Výhodou pulzného DC naprašovania je, že účinnejšie eliminuje vznik týchto výbojov, ktoré by mohli spôsobiť rôzne defekty a degradácie deponovaných vrstiev, takže je vhodnejší pre menej vodivé vzorky. Ďalej vďaka okamihom, kedy prúd neprechádza magnetrónom je tu menšie riziko prehriatia terča, takže máme účinnejšie chladenie. Pokiaľ je na terč privedený striedavý prúd s malou frekvenciou (rádovo v desiatkach kHz) hovoríme o AC magnetrónovom naprašovaní. Substrát v tomto prípade slúži ako anóda a dochádza k spätnému odprašovaniu rastúcej vrstvy, čo vedie k jej vyššej kvalite. Napokon pri RF magnetrónovom naprašovaní sa frekvencia volí v rozsahu MHz (väčšinou sa používa 13,56 MHz). Vďaka rýchlej zmene elektrického poľa dokážu ľahšie elektróny reagovať takmer okamžite na zmeny elektrického poľa, ale ťažšie atómy argónu sú zmenou poľa ovplyvnené minimálne. V dôsledku asymetrickej voltampérovej charakteristiky RF výboja sa vytvorí na terči záporné DC napätie, ktoré urýchľuje argónové ióny smerom k terču podobne ako pri DC naprašovaní. Výhodou tejto konfigurácie je, že je možné prostredníctvom neho použiť aj terče z elektricky nevodivých materiálov.

Schematické znázornenie nami použitej depozičnej aparatury nájdeme na obrázku 1.6 a jej fotografia sa nachádza na obrázku 1.3b. Primárne predčerpanie na úroveň jednotiek Pa zaisťuje rotačná olejová výveva. Princíp jej fungovania je založený na otáčaní rotoru s vhodne tvarovanými lopatkami, ktoré ženú plyn jedným smerom. Na udržanie stabilného tlaku na úrovni  $10^{-4}$  Pa bola použitá difúzna olejová výveva. Difúzna výveva bola prvýkrát predstavená W. Gaedem v



roku 1915 [24], avšak jeho zariadenie využívalo ešte ortuť. Olejová difúzna výveva využíva na dosiahnutie vákua olej, ktorý musí disponovať hlavne vlastnosťami ako nízky tlak pár a musí byť stabilný pri vysokých teplotách. Ten je uvedený do varu pomocou ohrievača v spodnej časti zariadenia. Vyparený olej potom postupuje smerom nahor, kde je vystrekovaný tryskami, a tým vytvára podtlak, ktorým odčerpáva plyn z depozičnej komory. Po obvodě zariadenia sa nachádzajú vodovodné potrubia, ktoré ochladzujú pary oleja, čím ho skondenzujú a vracajú opäť do rezervoára. Plyn je smerovaný do spodnej časti a odčerpaný cez výfuk, kde je primárnou vývevou odvedený preč. Výhodou difúzných olejových vývev je, že neobsahujú žiadne pohyblivé časti a sú jednoduché na údržbu. Na druhú stranu tu existuje riziko kontaminácie olejom do komory a možno nimi dosiahnuť len určitej úrovne vákua.

Až potom sa privedie argón, ktorého množstvo je monitorované prietokomerom tak, aby v komore bol dosiahnutý dostatočný tlak pre udržanie výboja (zvyčajne jednotky Pa). V našom prípade bol pri depozícii čiernych hliníkových vrstiev privedený dusík.



Obr. 1.6: Schematické znázornenie aparatury pre prípravu tenkých hliníkových vrstiev pomocou magnetronového naprašovania.

## 2. Experimentálne metódy

V nasledujúcej kapitole bližšie popíšeme experimentálne metódy, ktoré boli použité na charakterizáciu našich vzoriek a stanovenie ich fyzikálnych vlastností.

### 2.1 Profilometria

Pre kvalitatívne vyjadrenie nerovnosti povrchu nám slúži parameter dôležitý aj z hľadiska technologických aplikácií - drsnosť, ktorá je charakterizovaná ako stredná hodnota odchýlok od ideálneho povrchu v smere normálového vektora k povrchu vzorky. Ak je drsnosť veľká resp. malá, hovoríme, že povrch je drsný resp. hladký. Existuje veľké množstvo štatistických veličín, ktoré popisujú topografiu povrchu. Najčastejšie sa v prípade drsnosti hovorí o tzv. strednej aritmetickej drsnosti  $R_a$ , definovanej ako stredná hodnota absolútnych hodnôt odchýlok nerovností  $y_i$  od čiary, ktorá udáva strednú výšku týchto nerovností, teda platí [25]:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (2.1)$$

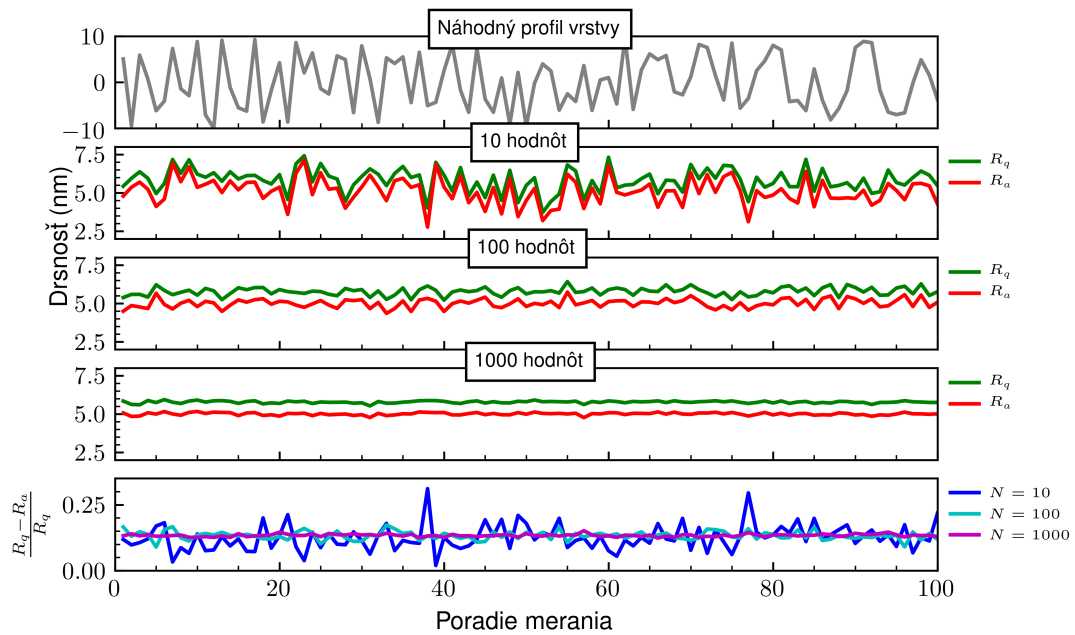
Obdobne máme pre strednú kvadratickú drsnosť  $R_q$ , predstavujúcu strednú kvadratickú odchýlku rozdelenia výšok jednotlivých povrchových útvarov:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (2.2)$$

Tento parameter sa častokrát v literatúre označuje ako *RMS* a je citlivejší na veľké odchýlky od strednej hodnoty ako parameter  $R_a$ . Takisto platí, že hodnota  $R_q$  je vždy väčšia ako hodnota  $R_a$ <sup>1</sup>. Správanie týchto dvoch parametrov môžeme demonštrovať na obrázku 2.1, ktorý bol vytvorený pomocou jednoduchšej simulácie merania drsnosti povrchu. V tejto simulácii bolo spolu vygenerovaných 100 meraní, pričom každé meranie obsahovalo rozdielny počet hodnôt  $N$  náhodných odchýlok v intervale hodnôt  $y_i \in [-10; 10]$ . Hodnota  $N$  tu reprezentuje množstvo nameraných bodov, ktorú je schopný prístroj pri prechode vzorkou zaznamenať. Vrchný obrázok zobrazuje profil jednej náhodne vygenerovanej vrstvy obsahujúcej 100 údajov. Následne boli pre každé z týchto 100 meraní spočítané hodnoty  $R_a$  a  $R_q$ . Posledný graf vyjadruje rozdiel medzi týmito dvoma hodnotami v závislosti na hodnote  $N$ . Okrem spomínaných vlastností navyše pozorujeme, že pre malý počet meraných bodov sa obe hodnoty výrazne menia pre jednotlivé merania. Preto je potrebné požadovať presnejšie merania, ktorých hodnota sa už výrazne nemení, čo môžeme zaistiť jemnejším krokom prístroja za cenu dlhšieho meracieho času.

---

<sup>1</sup>Táto skutočnosť je priamym dôsledkom vyplývajúcim zo štatistiky. Podobným spôsobom je možné definovať aj veličinu  $M_k = \sqrt[k]{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|^k}$ , kde  $k$  predstavuje ľubovoľné celé číslo. Vidíme, že veličiny  $R_a$  a  $R_q$  sú špeciálnym prípadom veličiny  $M_k$  s  $k = 1$  resp.  $k = 2$ . Z tejto konštrukcie sa dá potom ukázať, že pre ľubovoľne zvolenú sadu hodnôt  $y_i$  platí, že  $M_k > M_l \forall l > k$ .



Obr. 2.1: Graf vyjadrujúci správanie sa parametrov drsnosti  $R_a$  a  $R_q$  pre náhodne vygenerovaných 100 meraní povrchu vzorky v závislosti na presnosti merania. Pre menší počet bodov  $N$  v jednom meraní pozorujeme výrazné oscilácie drsnosti a rovnako ako v rozdiel medzi týmito dvoma hodnotami. S rastúcim  $N$  sa ich rozdiel čoraz viac približuje ku konštatnej hodnote.

Oba tieto parametre vyjadrujú drsnosť pozdĺž profilu, avšak drsnosť môže byť vyjadrená aj pozdĺž plochy. V takom prípade používame namiesto parametrov  $R_a$  resp.  $R_q$  parametre  $S_a$  resp.  $S_q$ . Týmto veličinám rozumieme tak, že skúmaná plocha je rozdelená na určitý počet profilov a výsledná drsnosť je potom spočítaná ako celková drsnosť pozdĺž všetkých týchto profilov. Každý profil predstavuje samostatné meranie a vyššia presnosť je dosiahnutá s vyšším rozlíšením (zodpovedá našim 100 meraniam z obrázku 2.1).

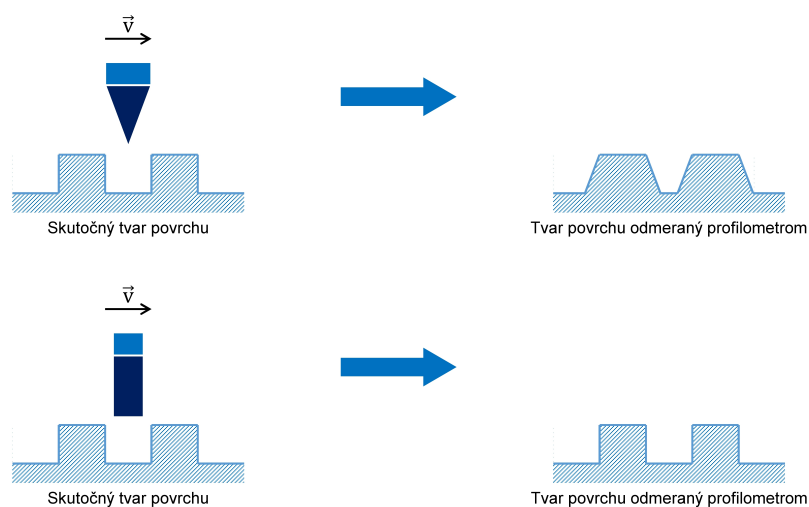
Určenie presnej hodnoty drsnosti povrchu materiálu nie je vôbec jednoduché, pretože povrch materiálu má fraktálovú štruktúru. To znamená, že v prípade použitia presnejšej metódy, ktorá dokáže dokonalejšie sledovať povrch, sa môže táto hodnota drsnosti líšiť. V hraničnom prípade, kde by bolo možné sledovať povrch materiálu atóm po atóme, by výsledná hodnota drsnosti mohla prevyšovať nameranú hodnotu veľmi výrazne. Navyše drsnosť vzorky sa spravidla určuje lokálne v rôznych miestach, pričom presnosť určenia sa zvyšuje s počtom meraní. Preto je nutné pre každú hodnotu drsnosti uviesť aj podmienky, za ktorých bola odmeraná (spravidla veľkosť meranej oblasti, frekvencia jednotlivých meraní a počet meraní).

Jednou z najdostupnejších metód, ktorá sa používa na vyhodnotenie drsnosti povrchu a iných parametrov vrstvy, je profilometria, často označovaná skratkou SP (z anglického „stylus profilometry“). Ako už názov naznačuje, táto metóda je založená na sledovaní profilu povrchu vrstvy. Na tento účel slúži prístroj zvaný profilometer, prvýkrát popísaný G. Schmalzom v roku 1929 [26].

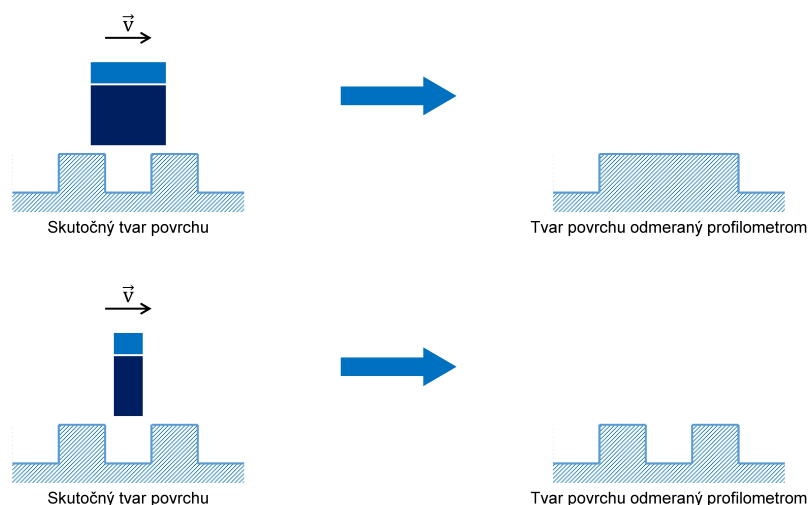
Každý profilometer obsahuje tenký hrot (stylus), ktorý má priemer niekoľko desiatok nanometrov. Hrot sa dokáže po povrchu vrstvy pohybovať v horizontál-

nom aj vertikálnom smere a zmenu polohy zaznamenáva prostredníctvom softvéru a vykresľuje na obrazovke počítača. Nad hrotom sa nachádza kamera a mikroskop, ktoré umožňujú lepšiu identifikáciu miest, ktoré chceme merať a jednoduchšiu orientáciu na vzorke. Študovaná vzorka sa nachádza na otočnom stolčeku umiestnenom pod vzorkou.

Ak sa stylus počas merania dotýka vzorky, ktorá naň silovo pôsobí pri strete s povrchovými útvarmi, hovoríme o kontaktnej profilometrii. Tento spôsob bol použitý aj pri našich meraniach. Narozdiel od bezkontaktnéj profilometrie, ktorá využíva rôzne, najmä optické metódy, disponuje táto metóda pomerne jednoduchou konštrukciou a takisto umožňuje vykonávať merania malých zmien výšok v rozsahu od niekoľko nanometrov až po niekoľko milimetrov. Typicky sa dĺžka skenovaného profilu pohybuje rádovo v jednotkách milimetrov.



Obr. 2.2: Schéma zobrazujúca rozdielnu interpretáciu povrchu vzorky použitím dvoch hrotov odlišného tvaru.



Obr. 2.3: Schéma zobrazujúca rozdielnu interpretáciu povrchu vzorky použitím dvoch hrotov odlišnej veľkosti.

Výsledný tvar povrchu vrstvy, ktorý získame meraním na profilometri závisí do značnej miery aj od vlastností hrotu. Výsledný obraz je konvolúciou geometrie hrotu a povrchu vzorky. Z tohto dôvodu voľba nesprávneho tvaru či veľkosti hrotu môže zásadne ovplyvniť získané výsledky a výsledok bude vďaka tomu skreslený. Pre rozdielne druhy vrstiev je preto nutné použiť hrot, ktorého vlastnosti sú v danej situácii najvhodnejšie. Príklad demonštruje obrázok 2.2. Vidíme, že v prípade hrotu, ktorý má tvar hranolu sa hranatá vrstva bude javiť skreslenejšie ako v skutočnosti je. Naopak, použitím hrotu v tvare kvádra dostaneme ideálny tvar povrchu, ktorý zodpovedá reálnej štruktúre vrstvy. Na druhú stranu na obrázku 2.3 je vidieť, že použitím hrotu s menším priemerom dokáže hrot lepšie kopírovať tvar povrchu, narozdiel od väčšieho hrotu, ktorý nedokáže rozlíšiť štruktúry, ktoré sú menšie ako jeho priemer, a preto ich vo výsledku interpretuje ako rovný povrch a drsnosť je určená nepresne.

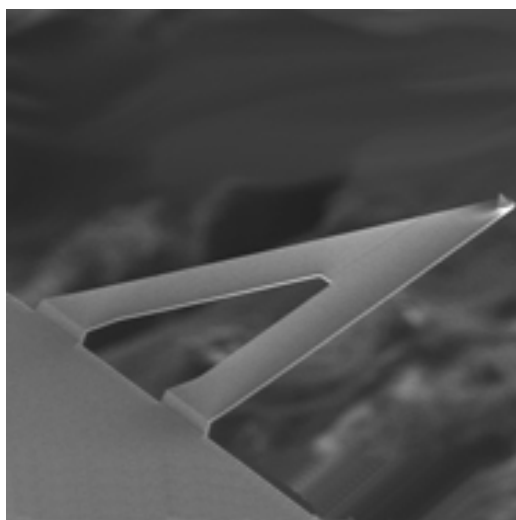
Rovnako má vplyv na výsledok merania aj vzorkovacia frekvencia. Pri zachovaní konštantnej frekvencie sa môže stať, že pri dlhších skenoch sú ignorované niektoré štruktúry, pretože ich hrot jednoducho preskočí. V neposlednom rade je nutné zvoliť optimálnu silu, akou hrot tlačí na povrch vzorky, pretože najmä v prípade mäkkších vzoriek môže dochádzať k hromadeniu materiálu (kontaminácii) pri posúvaní hrotu, čo sa prejavuje vytváraním tzv. artefaktov. Hrot vtedy pri prechode z vyššieho miesta na nižšie neklesne okamžite, ale postupne, čo sa zobrazí na grafe akoby mal kopcovitú štruktúru. Artefakty spôsobujú, že niektoré objekty na povrchu sú zobrazené ako príliš malé či veľké, majú zvláštny tvar alebo pozorujeme isté opakujúce sa obrazce, ktoré nemajú súvislosť s vlastnosťami vzorky. Spozorovať artefakty môže byť často veľmi zložité, aby nedošlo k ich zlej interpretácii, čomu sa dá predísť skúsenosťami. Navyše môže dôjsť k poškodeniu hrotu časťami vzorky. V prípade veľmi tvrdých vzoriek a veľkej sily sa môže pri náhlom náraze hrotu na miesto s väčšou výškou trvalo poškodiť.

Kvalitu určenia presnej hodnoty drsnosti povrchu do značnej miery závisí od kvality prístroja a hrotu. Napriek tomu, že profilometer sa javí ako ideálny nástroj, v ďalšej kapitole si predstavíme metódu, ktorá je na tento účel vhodnejšia a vysvetlíme dôvody, prečo sa pri meraní dostávajú odlišné výsledky.

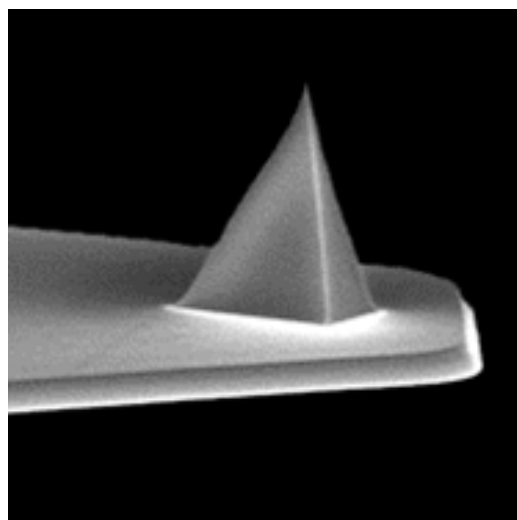
## 2.2 Mikroskopia atomárnych síl

Druhou metódou, ktorá nám poslúži k charakterizácii morfológie povrchu vzorky je pomocou mikroskopie atomárnych síl (AFM - z anglického „Atomic Force Microscopy“). Prvý prístroj tohto druhu bol skonštruovaný v roku 1985 zásluhou konštruktérov G. Binniga, C. F. Quateho a Ch. Gerbera [7].

Táto metóda disponuje mnohonásobne väčším rozlíšením ako v prípade SP a optickej mikroskopii, avšak podobného rozlíšenia možno dosiahnuť až prostredníctvom elektrónovej mikroskopie. Takisto poskytuje výhodu, že tvorí trojrozmerný obraz. Princíp fungovania AFM je veľmi podobný tomu pri SP, avšak veľkosť a presnosť hrotov je ďaleko menšia, čo umožňuje získať detailnejšie merania za cenu zmenšenia získanej meranej plochy. AFM nevyužíva k detekcii elektrický prúd prechádzajúci medzi vzorkou a hrotom, preto ani nevyžaduje, aby bola meraná vzorka elektricky vodivá. Ďalšou výhodou je, že prístroj dokáže pracovať aj bez nutnosti vytvárať vákuum alebo v kvapalnom prostredí, čo znamená, že sa pomocou neho dajú študovať napríklad biologické vzorky (povrch buniek či iné



(a) Fotografia trojuholníkového cantileveru. Hrot sa nachádza v blízkosti vrcholu.



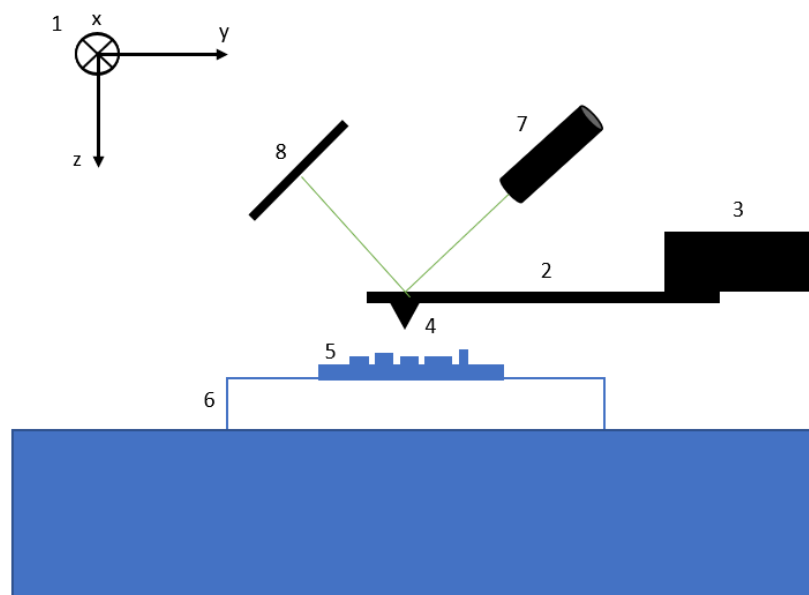
(b) Detailnejšia fotografia poskytujúca pohľad na hrot s priemerom 2 nm a výškou približne 8  $\mu\text{m}$ .

Obr. 2.4: Fotografia cantileveru a hrotu ScanAsyst-Air použitých v našom meraní. Obrázok bol získaný z [32].

biologické procesy) [27][28]. Najmä vďaka svojej vysokej rôznorodosti meraných vzoriek sa AFM stalo bežným nástrojom hojne využívaným v mnohých oboroch, ako napríklad materiálová fyzika (i mimo tenkých vrstiev) [29], nanotechnológie [30], chémia, biológia, medicína či dokonca astronómia [31].

Podobne ako pri SP je hlavnou časťou celého prístroja veľmi ostrý hrot, ktorý dosahuje priemery len niekoľko nanometrov (viď. obrázok 2.4). Ten je upevnený na pohyblivom nosníku tzv. cantilevery (viď. takisto schému na obrázku 2.5). Celý nosník hrotu je umiestnený v držiaku, ktorý umožňuje jeho jednoduchú manipuláciu. Zmenu výšky cantileveru zaznamenáva detektor pomocou laserového zväzku, ktorý sa odráža od povrchu nosníka a signál sa následne vyhodnocuje v počítači. Pre dosiahnutie požadovaného výsledku sa celá aparátúra môže nachádzať vo vákuovej komore a taktiež je umiestnená na izolovanej antivibračnej plošine, ktorá zabráňuje vibráciám, na ktoré je tento prístroj obzvlášť náchylný. Konštrukcia AFM býva z týchto dôvodov pevnejšia ako u profilometra.

Základnými javmi, na ktorých je AFM založená sú piezoelektrický jav a vzájomná medziatómová príťažlivosť. Tzv. piezoelektrické skenery, ktoré menia svoj tvar v závislosti na veľkosti použitého elektrického napätia, sú zodpovedné za veľmi drobné a presné pohyby hrotu o vzdialenosti na úrovni priemeru atómov. Hrot sa pri skenovaní môže vzorky dotýkať (tzv. kontaktný mód), môže sa pohybovať bezkontaktné alebo kmitať (tzv. tapping mód). V prípade kontaktu hrotu so skúmanou vzorkou je hrot mierne vtlačovaný do vzorky a tým pádom dochádza k jeho ohnutiu. Pri svojom pohybe pozdĺž vzorky, ktorej povrch je nerovný, má nosník v každom bode rôznu veľkosť ohnutia a vyhodnotením výslednej závislosti ohnutia na polohe hrotu dokážeme zostaviť obraz povrchu vzorky. Obdobne môže prístroj pracovať aj v režime s konštantným ohnutím, pri ktorom sa nosník vždy oddiali alebo priblíži k vzorke o takú vzdialenosť, aby výsledná hodnota ohnutia zostávala konštantná na zvolenej hodnote. Počítač v tomto prípade vytvorí obraz



Obr. 2.5: Schéma zobrazujúca komponenty AFM počas merania.

1 - Súradnicová sústava xyz, 2 - ohybný nosník hrotu (cantilever), 3 - držiak nosníku, 4 - hrot, 5 - meraná vzorka, 6 - držiak vzorky, 7 - laser, 8 - detektor.

na základe týchto posunutí. Výhodou tohto postupu je menšie riziko poškodenia hrotu v dôsledku trecích síl pri veľmi tvrdých vzorkách, avšak táto metóda je oproti predošlej pomalšia. Naopak, ak je skúmaná vzorka mäkká, môže dôjsť k jej poškodeniu. V prípade bezkontaktného režimu nevytvára hrot so vzorkou mechanický kontakt, ale atómy hrotu interagujú s atómami vzorky prostredníctvom slabej van der Waalsovej sily. Vývoj tejto skenovacej metódy odštartoval prácou R. Younga, ktorý v roku 1972 demonštroval prototyp bezkontaktného profilometra, ktorý sám nazval „topografiner“ [33].

Poslednou možnosťou je hrot rozkmitať veľkou frekvenciou a meria sa časová závislosť amplitúdy kmitania prostredníctvom spätnej väzby. V prípade, že sa amplitúda kmitania lokálne zníži, znamená to, že sa hrot nachádza príliš blízko vzorky a musí sa oddialiť, čím opäť dosiahne základnú hodnotu amplitúdy. Naopak, ak je amplitúda príliš vysoká, hrot sa priblíži bližšie k povrchu vzorky. Sledovaním zmien amplitúdy teda vieme vyhodnotiť výsledný tvar povrchu vrstvy. Tento spôsob menej poškodzuje vzorku aj hrot.

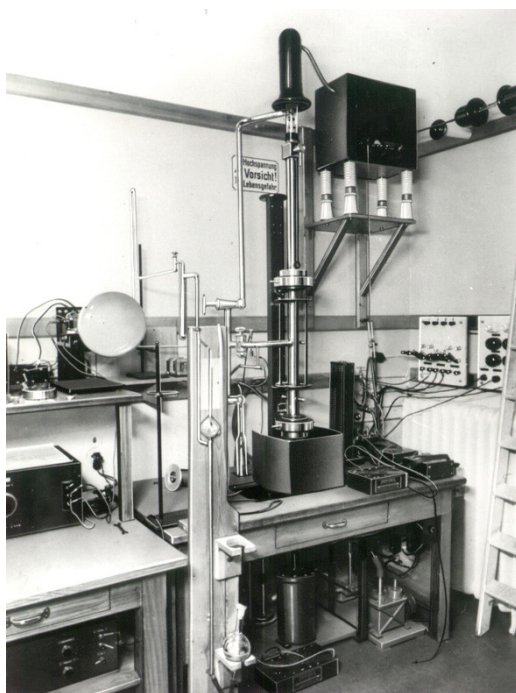
Podobne ako u profilometru, i tu môže dochádzať k rôznym skresleniam v dôsledku použitia nesprávneho hrotu. Okrem toho môžu vznikať aj rôzne artefakty, častokrát spôsobené samotnou vzorkou. Najmä v prípade mäkkých vzoriek sa môže materiál hromadiť na hrote, ktorý ho ďalej roznáša a teda modifikuje výsledný obraz. V neposlednom rade je metóda AFM značne pomalšia ako profilometer či elektrónový mikroskop, čo kladie obmedzenia aj na veľkosť maximálnej skenovacej plochy.

Napriek tomu, že obe metódy sa môžu použiť na meranie drsnosti povrchu (veľičín  $R_a$ ,  $R_q$  resp.  $S_a$ ,  $S_q$ ), častokrát dávajú obe metódy odlišné výsledky. Ukazuje sa však, že na vyhodnocovanie povrchových nerovností je metóda AFM ďaleko efektívnejšia [34].

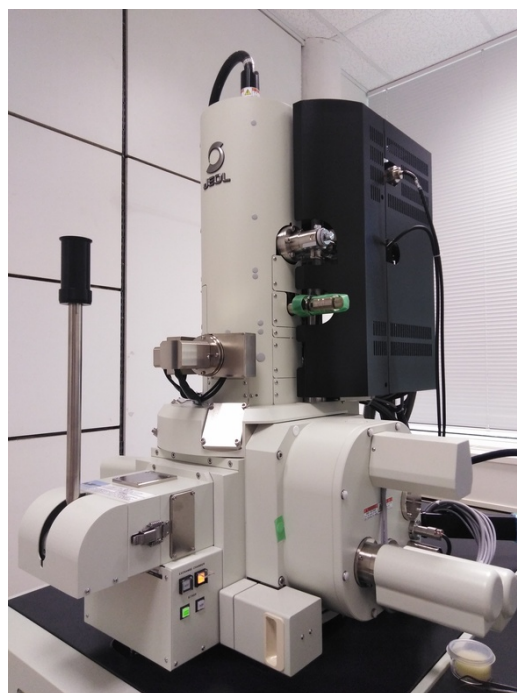


## 2.3 Skenovacia elektrónová mikroskopia

Využitím skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) dokážeme vytvárať detailné snímky povrchu vzorky s rozlíšením na úrovni pokojne aj jednotiek nanometrov. Jedná sa o prístroj, ktorý je schopný vytvárať obraz povrchu skúmanej vzorky pomocou interakcie veľmi úzkeho zväzku elektrónov s atómami skúmanej látky a umožňuje tak zistiť informáciu o tvare, zložení, kryštálovej štruktúre či iných fyzikálnych vlastnostiach skúmanej látky. Prvý elektrónový mikroskop bol predstavený nemeckým fyzikom M. Ardennom v roku 1937 a jeho fotografia sa nachádza na obrázku 2.6a [35]. Na porovnanie uvádzame aj fotografiu moderného SEM od spoločnosti Jeol model JSM 7200F, ktorý bol použitý na charakterizáciu našich vzoriek v tejto práci.



(a) Prvý skenovací elektrónový mikroskop od Manfreda von Ardenne z roku 1937. Priemer elektrónového zväzku dosahoval približne 10 nm.



(b) Fotografia skenovacieho elektrónového mikroskopu Jeol JSM 7200F. Mimo záber fotografie sa nachádza ovládací panel s počítačom, pomocou ktorého sú snímky vytvárané.

Obr. 2.6: Porovnanie prvého skenovacieho elektrónového mikroskopu so súčasným moderným prístrojom.

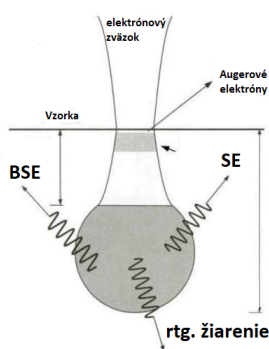
Schéma klasického skenovacieho elektrónového mikroskopu je zobrazená na obrázku 2.7. Základnou súčasťou prístroja je zdroj elektrónov, ktorý vytvára elektrónový zväzok pomocou elektrónového dela. Tieto elektróny sú následne urýchľované napätím v rozsahu jednotiek až desiatok kV a usmerňované systémom elektromagnetických šošoviek a clôn, ktoré fokusujú zväzok a zmenšujú jeho priemer. Súčasťou mikroskopu bývajú aj vychyľovacie cievky, ktoré umožňujú meniť smer zväzku. Napokon tento zväzok elektrónov dopadá na vzorku a skenuje jeho povrch postupne v rovine kolmej na zväzok. Interakciou zväzku s atómami vzorky tieto elektróny strácajú energiu v dôsledku náhodných zrážok s elektrónmi vzorky či



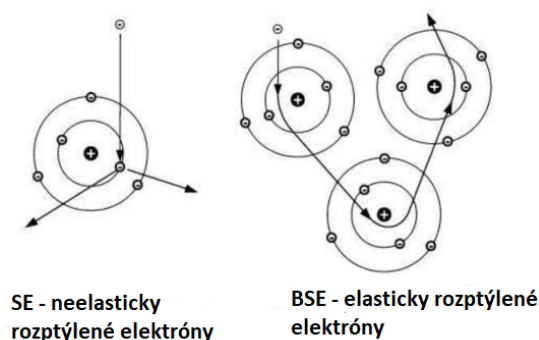
The diagram illustrates the internal structure of an SEM column. At the top, an 'Elektrónový zväzok' (electron beam) is emitted from a 'Zdroj elektrónov (elektrónové delo)' (electron source) and passes through a 'Katóda' (cathode). The beam is focused by 'Primárna clona' (primary lens) and 'Objektívová clona' (objective lens). It then passes through 'Primárne kondenzory' (primary condensers) and 'Sekundárne kondenzory' (secondary condensers). The beam is deflected by 'Vychýľovacie cievky' (deflection coils). It then passes through a 'BSE detektor' (backscattered electron detector) and an 'EDX detektor' (energy-dispersive X-ray detector) before hitting the 'Vzorka' (sample) mounted on a 'Držiak' (holder) on a 'Pohyblivý/otočný stolček' (movable/rotary stage). The beam is then detected by an 'SE detektor' (secondary electron detector). The 'Pracovná komora' (working chamber) and 'Komora na vkladanie vzoriek' (sample loading chamber) are shown at the bottom. A 'PC (vyhodnocovanie)' (PC (evaluation)) is connected to the detectors via a 'Signál z detektorov' (signal from detectors) line.

22

Intenzita signálu, ktorý zachytí detektor, je priamo úmerná počtu spätne odrazených či sekundárnych elektrónov a ten je zosilnený pomocou elektrických zosilovačov. Následne je signál zobrazovaný do digitálnej podoby ako obraz v počítači, pričom väčšia intenzita zodpovedá svetlejším bodom. Postupným skenovaním vzorky sa vytvára obraz pixel po pixeli. Zatiaľ čo sekundárne elektróny poskytujú informáciu o morfológii povrchu (tzv. topologický kontrast), spätne odrazené elektróny nám prezradia viac o zložení vzorky (tzv. Z-kontrast). Ťažšie atómy pôsobia väčšími príťažlivými silami na elektrónový zväzok, takže v prípade heterogénnych vzoriek bude signál výraznejší pre atómy s vyšším protónovým číslom.



(a) Interakčný objem vzorky pri dopade elektrónového zväzku zo SEM.



(b) Mechanizmus vzniku SE a BSE.

Obr. 2.8: Schéma interakcie elektrónového zväzku so skúmanou látkou - obrázky boli získané z [37].

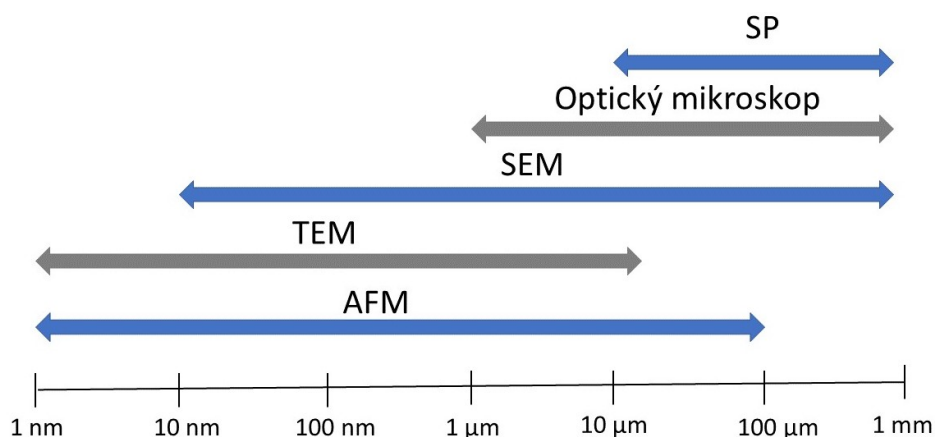
Okrem týchto detektorov je súčasťou väčšiny elektrónových mikroskopov aj EDX detektor (z angl. energy-dispersive X-ray), ktorý zaznamenáva emitované rtg. žiarenie z atómov vzorky. Zachytené rtg. žiarenie EDX detektorom slúži na analýzu chemického zloženia vzorky, pretože pozorované spektrálne čiary sú unikátne pre každý prvok. Zmeraním polohy resp. energie jednotlivých spektrálnych čiar a porovnaním s databázou môžeme vykonať tzv. kvalitatívnu analýzu zloženia. Ak sa navyše zaujímate o zastúpenie jednotlivých prvkov musíme analyzovať aj intenzitu získaných čiar, čím vykonávame kvantitatívnu analýzu zloženia.

Na záver je vhodné porovnať spomenuté metódy. Základným rozdielom, ktorý odlišuje merania prostredníctvom SP či AFM od pozorovaní vykonaných tradičnými optickými mikroskopmi či SEM predstavuje veľkosť skúmanej vzorky. Obrázok 2.9 naznačuje v akých dĺžkových mierkach sa pohybujeme pri jednotlivých metódach. V prípade AFM, ako sme už spomenuli, dokážeme teoreticky rozlíšiť detaily o veľkosti jednotlivých atómov. Maximálne horizontálne rozmery získaných snímok nepresahujú  $100\ \mu\text{m}$ , pretože merania väčších častí už stráca praktický zmysel, je časovo náročné a takisto závisia od schopnosti piezoelektrických skenerov. Veľmi podobné rozlíšenie má tzv. transmisný elektrónový mikroskop (TEM), avšak najväčšie rozmery, ktoré sme s ním schopný zmerať sú na úrovni jednotiek  $\mu\text{m}$ . Pri SP sa meranie vykonáva len pozdĺž jednej úsečky, takže celkový merací čas je značne menší, avšak prakticky ním nie je možné vykonať merania zodpovedajúce dĺžke menšej ako  $10\ \mu\text{m}$ . Pomerne detailné snímky na podobných škálach ako pri AFM môžeme získať pomocou SEM. Napriek podobnej informá-

cii, ktorú o vzorkách získavame tu jestvuje množstvo základných rozdielov, akým meranie prebieha. Ako najočividnejším sa javí už spomenutý rozdiel, že zatiaľ čo AFM skenuje povrch vzorky pomocou tenkého hrotu, SEM k tomu využíva interakciu elektrónového zväzku s látkou. Ďalej AFM poskytuje trojrozmerný obraz, zatiaľ čo SEM iba dvojrozmerný obraz kvôli absencii informácie o výške resp. hĺbke vzorky. Merania AFM sú zásadne ovplyvnené konvolúciou hrotu s pozorovanými útvarmi, ale zato pri SEM je nutné uvážiť vplyv spôsobený skreslením napr. astigmatizmom či inými optickými vadami. SEM umožňuje meranie len vodivých vzoriek, pričom ich príprava je spravidla časovo zdĺhavejšia, zatiaľ čo AFM dokáže merať aj nevodivé vzorky často so žiadnou alebo minimálnou úpravou a väčšinou je možné merať aj väčšie vzorky. Preto je vhodné obe tieto metódy kombinovať, aby sme získali cenné informácie v širokom rozsahu veľkosti snímok. Na druhú stranu aj pri menších zväčšeniach môžeme získať kvalitné snímky morfológie povrchu. Zrná a iné útvary, ktoré formujú povrch vzorky, môžu mať často rozmery porovnateľné či menšie ako je vlnová dĺžka viditeľného svetla. Z tohto dôvodu nemôžeme získať kvalitný obraz povrchu vzorky klasickým optickým mikroskopom, pretože rozlíšenie optického mikroskopu<sup>2</sup>  $d$ , využívajúce viditeľnej oblasti spektra, je limitované tzv. Abbeho difrakčným limitom, ktorý je daný:

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \theta} \quad (2.3)$$

kde  $\lambda$  je vlnová dĺžka viditeľného svetla,  $n$  predstavuje index lomu prostredia, v ktorom sa svetlo šíri a  $\theta$  je polovica tzv. apertúrneho uhla. Často sa veličina  $n \sin \theta$  označuje symbolom  $NA$ , čo značí tzv. numerickú apertúru. Z tohto dôvodu nie je prakticky možné rozlíšiť útvary menšie ako približne  $1 \mu\text{m}$  maximálne možné zväčšenie dosiahnuteľné týmto mikroskopom je približne 1000-násobné. Okrem rozlíšenia a maximálnej veľkosti snímku, ktoré môžeme získať, je navyše možné porovnať aj iné vlastnosti týchto prístrojov ako napríklad časovú náročnosť jedného merania, maximálnu veľkosť vzorky, ktorú môžeme do prístroja umiestniť či vhodný typ vzoriek [30].



Obr. 2.9: Porovnanie dĺžkových rozmerov pre rôzne druhy mikroskopov a SP. Experimentálne metódy, ktoré neboli použité v tejto práci sú naznačené sivou farbou.

<sup>2</sup>Rozlíšením tu rozumieme minimálny rozmer objektu, ktorý sme schopný danou metódou pozorovať.

## 2.4 Charakterizácia optických vlastností

Veľmi dôležitou súčasťou charakterizácie tenkých vrstiev najmä pre praktické aplikácie sú ich optické vlastnosti. Pri dopade elektromagnetického žiarenia na povrch takejto vrstvy je časť svetla odrazená späť a časť svetla vzorkou prejde. Zvyšná časť môže byť touto vrstvou absorbovaná a spôsobiť napríklad excitáciu elektrónov a následnú ďalšiu emisiu elektromagnetického žiarenia pri deexcitácii elektrónov v atómovom obale. Fenomenologicky možno interakciu elektromagnetického žiarenia s látkou popísať klasicky [38] alebo kvantovo [39]. V tejto práci však vystačíme s najzákladnejším popisom využívajúcim klasické predstavy o svetle a jeho šírení. V nadchádzajúcej sekcii popíšeme základne veličiny, ktoré nám pomôžu charakterizovať optické vlastnosti tenkých vrstiev a vysvetlíme, akým spôsobom môžeme tieto veličiny merať.

### 2.4.1 Šírenie elektromagnetického žiarenia látkou

Jedna z najdôležitejších fyzikálnych veličín poskytujúcich informáciu o optických vlastnostiach materiálu je index lomu  $n$ , definovaný ako pomer medzi rýchlosťou šírenia svetla v látke  $v$  a rýchlosťou svetla vo vákuu  $c$ , teda  $n = \frac{c}{v}$ . Uvažujme rovinnú vlnu s amplitúdou intenzity elektrického poľa  $E_0$ . Za predpokladu, že sa vlna o vlnovej dĺžke  $\lambda_0$  (a jej zodpovedajúcej frekvencii  $f = \frac{v}{\lambda_0}$ ) šíri v smere osi  $z$ , je možné ju vyjadriť matematicky najjednoduchšie ako:

$$E(z,t) = E_0 e^{i(nk_0 z - \omega t)} \quad (2.4)$$

kde  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  je veľkosť vlnového vektora a  $\omega = 2\pi f$  je uhlová frekvencia vlny. Hodnota indexu lomu je vo všeobecnosti pre určitý materiál závislá od vlnovej dĺžky svetla a túto závislosť  $n = n(\lambda)$  nazývame disperzná relácia<sup>3</sup>.

Ak vlna dopadá na rozhranie medzi vzduchom (vo všeobecnosti možno uvažovať aj iné prostredie) s indexom lomu  $n_0$  a vrstvou o indexe lomu  $n$  pod uhlom  $\alpha_i$ , tak sa časť svetla odráža od jeho povrchu podľa zákona odrazu pod rovnakým uhlom a zvyšná časť sa láme pod uhlom  $\alpha_t$  podľa Snellovho zákona:

$$n_0 \sin \alpha_i = n \sin \alpha_t \quad (2.5)$$

a šíri sa ďalej do vrstvy, kde je časť energie vlny absorbovaná materiálom vrstvy. Pre reálne vrstvy je nutné navyše uvážiť podobný odraz a lom na spodnom rozhraní medzi vrstvou a substrátom. Tento proces sa opakuje, takže dochádza k niekoľkonásobnému odrazu vo vrstve, ale aj v substráte. Výsledná intenzita odrazeného či prechádzajúceho žiarenia je daná superpozíciou všetkých týchto vln.

Vektor elektrickej intenzity zodpovedajúci dopadajúcej vlne si môžeme rozdeliť na dve zložky - takú, ktorá je v každom čase kolmá na rovinu rozhrania (označenú indexom  $s$ ) a zložku kmitajúcu rovnobežne s rovinou rozhrania (indexovanú písmenom  $p$ ). Ak dodržíme notáciu uvedenú v [38] môžeme odvodiť

---

<sup>3</sup>Vo všeobecnosti disperzná relácia predstavuje závislosť  $\omega = \omega(\vec{k})$  uhlovej frekvencie  $\omega$  na vlnovom vektore  $\vec{k}$ . Pre fotóny sa však dá odvodiť nutná podmienka pre veľkosť vlnového vektora  $k$ , aby bola vlna rovinná a je daná  $\omega = ck$ . Vďaka vzťahu medzi energiou elektromagnetického žiarenia a uhlovou frekvenciou  $E = \hbar\omega$  a vzťahom medzi vlnovým vektorom a vektorom hybnosti  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  teda nie je problém prejsť od závislosti  $\omega = \omega(\vec{k})$  k závislosti  $n = n(\lambda)$ .

Fresnelove vzorce pre amplitúdové komplexné koeficienty  $r_s$ ,  $r_p$ ,  $t_s$  a  $t_p$ , ktoré vyjadrujú pomer amplitúd príslušných elektrických zložiek po odraze či lome voči amplitúdam elektrickej intenzity pôvodnej vlny. V závislosti na uhle dopadu je ich vyjadrenie nasledujúce:

$$r_s = \frac{E_{0,r}^s}{E_0^s} = \frac{n_0 \cos \alpha_i - n \cos \alpha_t}{n_0 \cos \alpha_i + n \cos \alpha_t} \quad (2.6)$$

$$r_p = \frac{E_{0,r}^p}{E_0^p} = \frac{n \cos \alpha_i - n_0 \cos \alpha_t}{n \cos \alpha_i + n_0 \cos \alpha_t} \quad (2.7)$$

$$t_s = \frac{E_{0,t}^s}{E_0^s} = \frac{2n_0 \cos \alpha_i}{n_0 \cos \alpha_i + n \cos \alpha_t} \quad (2.8)$$

$$t_p = \frac{E_{0,t}^p}{E_0^p} = \frac{2n_0 \cos \alpha_i}{n \cos \alpha_i + n_0 \cos \alpha_t} \quad (2.9)$$

V prípade kolmého dopadu ( $\alpha_i = 90^\circ$ ) už nejestvuje rozdiel medzi kolmou a rovnobežnou zložkou elektrickej intenzity, a preto sa obe koeficienty rovnajú (vzťahy prejdú formálne na rovnaký jednoduchší tvar po dosadení).

Pre jednoduchosť predpokladajme v nasledujúcom odvodení, že vlna dopadá kolmo na rozhranie v smere osi  $z$ . Pri prechode svetla vrstvou o hrúbke  $d$  je pokles intenzity svetla exponenciálny, čo vyjadruje tzv. Lambert-Beerov zákon:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.10)$$

kde  $I$  je intenzita svetla, ktorú pozorujeme na výstupe z látky,  $I_0$  je intenzita svetla vstupujúca do látky a  $\alpha$  je absorpčný koeficient. Intenzitu svetla je možné vyjadriť prostredníctvom elektrickej intenzity ako  $I = E_0 E_0^*$ , kde hviezdička označuje komplexné združenie. Z tohto dôvodu môžeme vektor elektrickej intenzity po prechode vrstvou o hrúbke  $d$  vyjadriť ako:

$$E(z, t) = E_0 e^{i(nk_0 d - \omega t)} e^{-\frac{\alpha}{2} d} \quad (2.11)$$

Ak ďalej zavedieme  $\kappa = \frac{\alpha}{2k_0}$  a dosadíme, tak môžeme intenzitu prepísať podobne ako vo vzťahu (2.4) ako:

$$E(z, t) = E_0 e^{i(\tilde{n}k_0 z - \omega t)} \quad (2.12)$$

kde sme zaviedli komplexný index lomu  $\tilde{n} = n + i\kappa$ . Motivovaný týmto výsledkom musíme vo vzťahoch (2.6) až (2.9) uvažovať index lomu ako komplexný  $\tilde{n}$  a  $n$  je jeho reálna zložka.

Pokiaľ by sme dokázali zmerať elektrickú intenzitu tj. jej veľkosť a fázu, mohli by sme priamo zmerať aj index lomu. V experimente však meriame len intenzitu svetla resp. veličiny tzv. reflektanciu  $R$  a transmitanciu  $T$ . Ich vzťah k spomenutým koeficientom je pre oba druhy polarizácie:

$$R_{s,p} = r_{s,p} r_{s,p}^* \quad (2.13)$$

$$T_{s,p} = \frac{n \cos \alpha_t}{n_0 \cos \alpha_i} t_{s,p} t_{s,p}^* \quad (2.14)$$

V našom prípade kovových vrstiev je množstvo prejdeneho svetla vrstvou od istej hrúbky zanedbateľné voči odrazenému, a preto nás ďalej budú zaujímať len koeficienty spojené s odrazom. Pokiaľ by bol súčasťou nášho prístroja polarizátor, dokázali by sme odlíšiť od seba oba druhy polarizácie. Z tohto dôvodu predpokladáme, že meriame nepolarizovaným svetlom a teda obe spomínané zložky prispievajú k reflektancii rovnako, takže pre reflektanciu môžeme písať:

$$R = \frac{R_s + R_p}{2} = \frac{r_s r_s^* + r_p r_p^*}{2} \quad (2.15)$$

Navyše pre materiály, kde dochádza k absorpcii musíme ešte analogicky zaviesť absorptanciu  $A$ . Potom je vzťah medzi týmito troma veličinami daný [6]:

$$A = 1 - (R + T) \quad (2.16)$$

Pre stanovenie týchto koeficientov je potrebné oddeliť reálnu a imaginárnu zložku v rovniciach (2.6) až (2.9) a následne vyjadriť súčin s komplexne združeným výrazom. Dosadením vzťahu (2.5) do týchto rovníc po istých úpravách môžeme naše koeficienty vyjadriť ako:

$$R_s = \frac{\cos^2 \alpha_i + N^2 - 2 \cos \alpha_i N \cos \frac{\varphi}{2}}{\cos^2 \alpha_i + N^2 + 2 \cos \alpha_i N \cos \frac{\varphi}{2}} \quad (2.17)$$

$$R_p = \frac{\cos^2 \alpha_i + M^2 - 2 \cos \alpha_i M \cos \frac{\phi}{2}}{\cos^2 \alpha_i + M^2 + 2 \cos \alpha_i M \cos \frac{\phi}{2}} \quad (2.18)$$

kde sme zaviedli pomocné veličiny ako:

$$N^2 = \sqrt{(n^2 - \kappa^2 - \sin^2 \alpha_i)^2 + 4n^2 \kappa^2}$$

$$\tan \varphi = \frac{2n\kappa}{n^2 - \kappa^2 - \sin^2 \alpha}$$

$$M^2 = \frac{N^2}{(n^2 + \kappa^2)^2}$$

$$\phi = \frac{\varphi}{2} - 2\delta$$

$$\tan \delta = \frac{\kappa}{n}$$

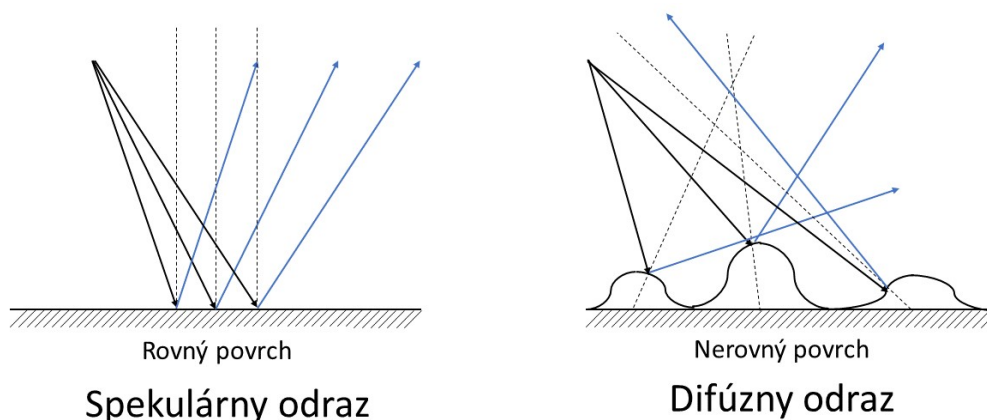
Podobné vzťahy je možné odvodiť aj pre transmitanciu. V špeciálnom prípade kolmého dopadu sa celá situácia zjednoduší a vzťahy (2.6) až (2.9) prejdú po dosadení podobnými úpravami na:

$$R_s = R_p = \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2} \quad (2.19)$$

## 2.4.2 Spektrofotometrické meranie reflektancie

Zo zmeranej optickej reflektancie a transmitancie v širokom rozsahu vlnových dĺžok môžeme zo spektrofotometrického merania za pomoci rovníc (2.17) a (2.18) a vhodného matematického modelu získať závislosť  $n = n(\lambda)$  resp.  $n = n(E)$  pre danú vzorku, pretože nesú kvalitatívne rovnakú informáciu ako uvedená disperzná relácia.

Aby sme vysvetlili akým spôsobom sme schopný experimentálne získať hodnotu reflektancie musíme si uvedomiť, že v prípade odrazu svetla od povrchu rozlišujeme dva základné druhy odrazu svetla (naznačené na obrázku 2.10). Svetlo sa od každého objektu okolo nás odráža buď prostredníctvom spekulárneho alebo difúzneho odrazu. Ak hovoríme o spekulárnom odraze, myslíme tým spravidla odraz na ploche ako v prípade klasického zrkadla. Dopadajúci zväzok sa v tomto prípade odráža od povrchu skúmanej vzorky pod rovnakým uhlom, ako dopadá do miesta odrazu vzhľadom k normále plochy vedenej týmto bodom a odraz sa deje na základe zákona odrazu. Typicky sú povrchy objektov, u ktorých prevažuje tento typ odrazu veľmi rovné a je možné zrekonštruovať pomocou nich obraz sledovaného objektu pomerne dôverne. Na druhú stranu ak je povrch nerovný, spravidla odrazené zväzky svetla sa nesústreďujú do určitej malej oblasti, ale šíria sa do ľubovoľných smerov, pričom rozsah veľkosti uhlov odrazu je veľký, výsledkom čoho je menšia intenzita svetla pozorovaná v určitom mieste (v mieste detektoru alebo oka). Objekty, ktoré odrážajú svetlo týmto spôsobom nedisponujú lesklým povrchom a nemožno v nich vidieť obraz sledovaného objektu.



Obr. 2.10: Schéma porovnávajúca spekulárny a difúzny odraz. Kolmica k rozhraniu je znázornená prerušovanou čiarou, dopadajúce vlny z rovnakého bodu sú plnou čiernou farbou a odrazené vlny plnou modrou farbou. Odraz sa v oboch prípadoch deje v spoločnej rovine dopadajúceho zväzku a kolmice k rozhraniu. Avšak zatiaľ čo pri spekulárnom odraze sú rovnobežné lúče odrážané vždy do rovnakého smeru, pri difúznom odraze sa rovnobežné zväzky svetla šíria rôznymi smermi.

Pri spekulárnom odraze sa na meranie množstva odrazeného či prejdeneho svetla využíva prístroj nazývaný spektrofotometer. Jedná sa o zariadenie, ktoré meria intenzitu svetla a je spravidla schopné pracovať v širokej oblasti spektra. Meranie môže prebiehať dvoma základnými spôsobmi:

- V usporiadaní s monochromátorom pred vzorkou je svetlo zo zdroja svetla (žiarivky, ktorá musí mať stabilný výkon) privedené na monochromátor, tvorený disperzným prvkom (najčastejšie difrakčná mriežka alebo hranol), ktorý rozdelí biele spojité spektrum na jednotlivé monochromatické zložky. Svetlo ďalej prechádza štrbinou, aby bol dosiahnutý malý priemer zväzku a potom dopadá na vzorku. Za vzorkou detektor zaznamenáva množstvo odrazeného svetla a porovnáva ho s referenčným meraním.

- V usporiadaní s monochromátorom za vzorkou dopadá celý svetelný zväzok na vzorku a až následne postupuje na monochromátor, ktorý ho rozdelí na jednotlivé vlnové dĺžky. Následne svetlo putuje na sústavu lineárne usporiadaných CCD (z angl. charge-coupled device) detektorov, pričom každý z nich detekuje intezitu pre príslušný pevne daný interval vlnových dĺžok.

Výhodou druhého menovaného usporiadania je možnosť zmerať celé spektrum vo veľmi krátkom čase a sledovať tak eventuálne zmeny vlastností meranej vzorky v reálnom čase. Ďalej toto usporiadanie nevyžaduje žiadne pohyblivé časti. Nevýhodou však je, že nakoľko je vzorka osvetlená širokým intervalom vlnových dĺžok, môže pre niektoré vlnové dĺžky dochádzať k excitácii elektrónov vo vzorke a následnej emisii žiarenia na inej vlnovej dĺžke (fluorescencia), čo môže ovplyvniť výsledné spektrum.

Ďalšie kritérium, podľa ktorého je možné rozlíšiť merania reflektancie je voľba správnej referencie. Pri absolútnom (bezreferenčnom) meraní reflektancie vzorky prístroj zaznamenáva intezitu svetla po odraze od vzorky  $I_{sample}$ , ktorú porovnáva s intenzitou použitého zväzku  $I_0$ , ktorý sa neodráža od povrchu vzorky. V takom prípade je reflektancia vzorky daná jednoducho ako pomer týchto intenzít, čiže:

$$R_{sample} = \frac{I_{sample}}{I_0} \quad (2.20)$$

Pri tomto meraní narážame na inštrumentálny problém, kedy je náročné zmerať intenzitu odrazeného svetla od vzorky a zároveň intenzitu primárneho zväzku bez odrazu od vzorky tým istým detektorom. Preto je nutné použiť špeciálne moduly na meranie absolútnej reflektancie, využívajúce špeciálnu geometriu upravujúcu dráhu zväzku (geometria v tvare písmena V alebo W) [40].

V prípade, ak porovnáme intenzitu odrazeného svetla od skúmanej vzorky  $I_{sample}$  s intenzitou získanou po odraze od určitého zvoleného štandardu  $I_{ref}$  (najčastejšie sa volí vysoko odrazivé zrkadlo) hovoríme o relatívnom meraní. V takom prípade prístroj meria reflektanciu  $R'_{sample}$ :

$$R'_{sample} = \frac{I_{sample}}{I_{ref}} \quad (2.21)$$

Takýmto spôsobom môžeme zaistiť, že zväzok prechádza v oboch prípadoch rovnakú dráhu, takže sa jedná o geometricky jednoduchšie usporiadanie. Nevýhodou je, že je nutné poznať *a priori* reflektanciu zvoleného štandardu  $R_{ref}$ , pre ktoré platí:

$$R_{ref} = \frac{I_{ref}}{I_0} \quad (2.22)$$

Ak by sme mali k dispozícii ideálne zrkadlo s  $R_{ref} = 100 \%$ , tak by sme merali v podstate priamo absolútnu reflektanciu.

Napokon skombinovaním rovníc (2.20), (2.21) a (2.22) dospejeme k hľadanej reflektancii vzorky pomocou prístrojom zmeraných veličín:

$$R_{sample} = R'_{sample} R_{ref} \quad (2.23)$$

Teda skutočnú reflektanciu vzorky nezávislú od použitého spektrofotometru a použitej referencie môžeme získať vynásobením nameranej relatívnej reflektancie s absolútnou reflektanciou referencie pre každú vlnovú dĺžku.



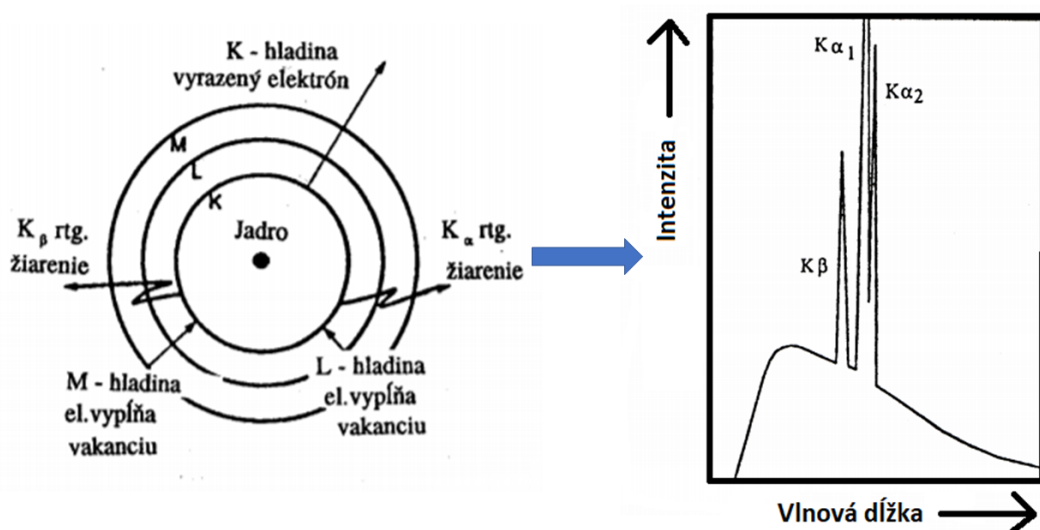
Na meranie difúznej reflektancie sa využíva špeciálne zariadenie tzv. integračná guľa. Ako názov napovedá, prístroj má tvar gule, do ktorej sa vloží vzorka a tá je následne osvetlená zdrojom svetla o požadovanej vlnovej dĺžke. Svetlo zo vzorky je odrazené do všetkých možných smerov. Vnútorňý povrch gule je tvorený veľmi reflektívnym materiálom napr. spektralon, takže dochádza k mnohonásobným odrazom svetla od stien a napokon odrazené svetlo dopadá na detektor, ktorý je umiestnený spravidla oproti zdroju svetla alebo mimo samotnú guľu. V prípade difúznej reflektancie a málo odrazivých vzoriek sa zvyčajne ako štandard považuje vnútorňý materiál sféry, ktorý považujeme za ideálne odrazivý. Predpokladáme, že strata intenzity v mnohonásobných odrazoch od stien gule je zanedbateľná oproti strate intenzity po odraze od meranej vrstvy, a tým pádom meriame priamo absolútnu reflektanciu. Presnejšie detaily týkajúce sa merania difúznej reflektancie sú k dispozícii v [41].

## 2.5 Difrakcia röntgenového žiarenia

Difrakcia rtg. žiarenia (XRD) je hojne rozšírená experimentálna analytická metóda, ktorá študuje interakciu kryštalických vzoriek s rtg. žiarením. Difrakciou vo všeobecnosti nazývame jav, kedy pri dopade elektromagnetického žiarenia na atómy kryštálovej mriežky sa tieto atómy stávajú novým zdrojom žiarenia a to sa následne šíri odlišným smerom od pôvodného. Takto difraktované lúče spolu navzájom interferujú a vytvárajú v mieste za vzorkou difrakčný obrazec. Difrakcia je najlepšie pozorovateľná, pokiaľ je vlnová dĺžka žiarenia porovnateľná alebo menšia ako stredná vzdialenosť medzi atómami v látke. V kryštalických látkach sa táto vzdialenosť pohybuje rádovo v jednotkách Å, preto nemôžeme využiť napr. viditeľného svetla a voľba rtg. žiarenia sa javí z tohto pohľadu ako ideálna.

Röntgenové (rtg.) žiarenie predstavuje časť elektromagnetického spektra v rozsahu vlnových dĺžok  $10^{-12}$  až  $10^{-8}$  m. Existujú dva mechanizmy vzniku rtg. žiarenia. Tzv. brzdné žiarenie vzniká prudkým spomalením elektrónov, zapríčineným prítomnosťou elektrického poľa jadra atómov vzorky. Toto spomalenie doprevádza strata energie elektrónov, čo vedie k vyžiareniu fotónu s energiou zodpovedajúcou rozdielu pôvodnej energie a energie elektrónu po spomalení. Brzdné žiarenie má spojitý charakter. Naopak, charakteristické rtg. žiarenie vzniká pri prechode elektrónov na nižšie energetické hladiny. Mechanizmus vzniku charakteristického žiarenia je zobrazený na obrázku 2.11. Letiaci elektrón vyráža elektrón z nižšej energetickej hladiny, ktorý je okamžite nahradený ďalším elektrónom z vyšších energetických hladín za súčasného vyžiarenia fotónu s energiou zodpovedajúcou rtg. žiareniu. Najnižšie energetické hladiny spravidla označujeme vzostupne podľa ich energie písmenami K, L, M, atď. Ak došlo k vyrazeniu elektrónu z hladiny K (hladina s najmenšou energiou), potom jednotlivé prechody označujeme ako  $K_\alpha$  (prechod  $L \rightarrow K$ ) a pod. Charakteristické žiarenie má pochopiteľne čiarové spektrum.

Narozdiel od metódy EDX, pri XRD sa však ako najbežnejší zdroj rtg. žiarenia využíva rtg. lampy. Typicky sa jedná o súčiastky nazývané röntgenky, ktoré sú tvorené sklenenou evakuovanou bankou obsahujúcou dvojicu elektród. Na tie je privedené vysoké napätie (rádovo desiatky kV), ktorým sú urýchlené elektróny emitované z katódy. Rtg. žiarenie potom vzniká dopadom takto urýchlených elektrónov na anódu, pričom väčšina energie sa premení na teplo. Zahrievanie anódy



Obr. 2.11: Schéma k vysvetleniu vzniku charakteristického a brzdného rtg. žiarenia. Naľavo je naznačené ako je emitované charakteristické rtg. žiarenie a napravo sa nachádza príklad spektra tvoreného ako charakteristickým, tak brzdným rtg. žiarením. Obrázok bol získaný z [42].

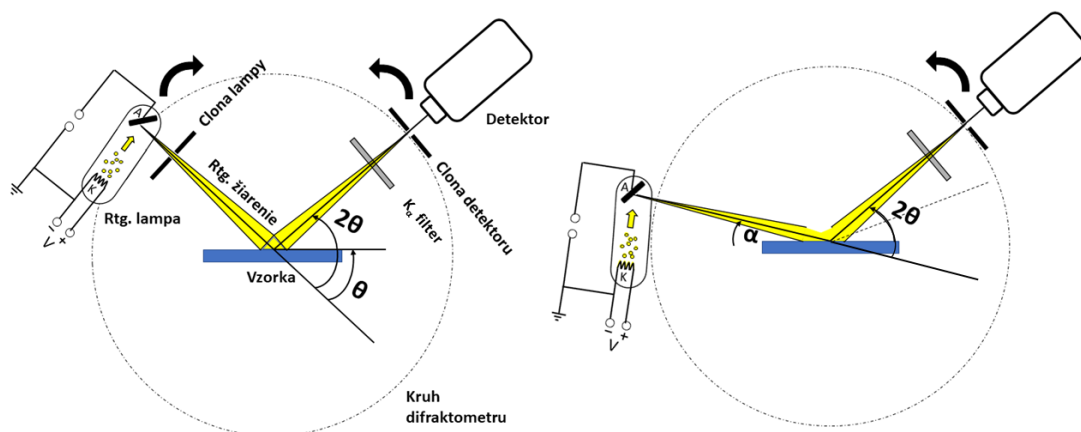
obmedzuje výber materiálov, z ktorých môže byť zhotovená. Najčastejšie sa volia čisté kovy s vysokými teplotami topenia. Charakteristické žiarenie je závislé od materiálu použitej anódy. Pri voľbe vhodnej anódy sa prizerá aj na to, aby dopadajúce žiarenie nespôsobovalo vlastnú emisiu rtg. žiarenia flueorescenciou, čím by dochádzalo k navýšovaniu pozadia. V našom prípade sme využili medenú anódu. Z celého spektra je vybraná najintenzívnejšia čiara a ostatné čiary sú filtrované, takže dopadajúce rtg. žiarenie má presne definovanú vlnovú dĺžku  $K_{\alpha}$  čiary. V skutočnosti je tento prechod dubletom s veľmi blízkou vlnovou dĺžkou, a preto ich ďalej rozlišujeme ako  $K_{\alpha 1} = 1.54050 \text{ \AA}$  a  $K_{\alpha 2} = 1.54434 \text{ \AA}$ . Pomer intenzít týchto dvoch čiar je približne 2:1 [8][43].

Základnou rovnicou určujúcou podmienku, kedy dochádza ku konštruktívnej interferencii difraktovaného žiarenia s vlnovou dĺžkou  $\lambda$  je tzv. Braggova rovnica:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (2.24)$$

kde  $d_{hkl}$  predstavuje medzirovinnú vzdialenosť prislúchajúcu Millerovým indexom  $hkl$  a  $\theta_{hkl}$  je uhol, pod ktorým žiarenie dopadá na difrakčnú rovinu. Skutočnosť, že veľkosť difraktovaného uhla je závislá od vlnovej dĺžky rtg. žiarenia má za následok, že dublet je lepšie rozlíšiteľný pre väčšie difrakčné uhly.

Prístroj, ktorý umožňuje zaznamenávať a analyzovať vzniknutý difrakčný obrazec sa nazýva difraktometer. Vzorka je umiestnená do stredu kruhu difraktometra, pozdĺž ktorého sa pohybuje rtg. lampa a detektor. Rtg. žiarenie dopadá na vzorku pod uhlom  $\theta$  a difraktuje pod uhlom  $2\theta$  voči pôvodnému smeru. Meranie tenkých vrstiev môže prebiehať v dvoch základných geometriách, ktoré sú zobrazené na obrázku 2.12. Prvým je tzv. Bragg-Brentanove usporiadanie (BB), ktoré donedávna patrilo k najbežnejším kvôli svojej jednoduchosti. Rozlišujeme dva spôsoby merania v danej geometrii. Pri meraní  $\omega$  je poloha detektoru fixovaná



Obr. 2.12: Schéma základných dvoch geometrických usporiadaní pre meranie XRD. Obrázok naľavo predstavuje BB usporiadanie a obrázok napravo GI usporiadanie.

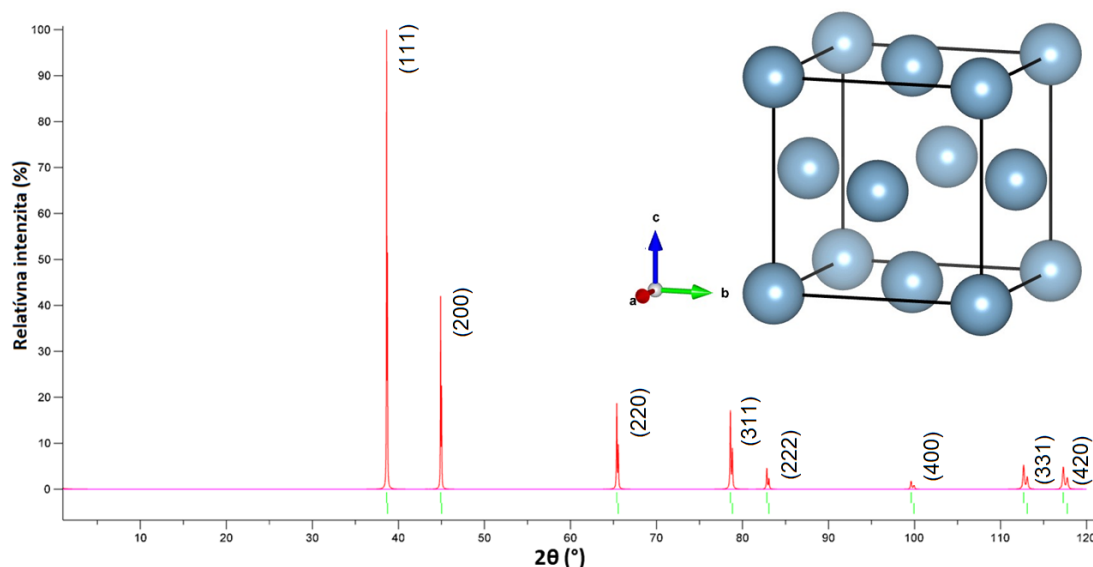
a zdroj rtg. žiarenia sa pohybuje po kružnicovej trajektórii. Pri meraní  $\omega - 2\theta$  sa pohybuje zdroj aj detektor s rýchlosťami v pomere 1:2 oproti sebe. Difraktované žiarenie od vrstvy prechádza filtrom, ktorý potlačí vlnové dĺžky mimo okolia žiadanej  $K_\alpha$  a dopadá na detektor. Ten prostredníctvom špecializovaného softvéru a počítača vytvára difraktogram, teda závislosť intenzity signálu na veľkosti uhla  $2\theta$ . Ak má vzorka kryštalovú štruktúru, potom pozorujeme píky intenzity. Počas merania v tzv. grazing incidence (GI) usporiadaní je poloha lampy fixovaná pod malým uhlom  $\alpha$  a otáča sa len detektor. Vďaka tomu dosahujeme difrakciu na atómoch, ktoré sú v blízkosti povrchu, čo je mimoriadne výhodné pri štúdiu tenkých vrstiev. Žiarenie nedokáže preniknúť do väčších hĺbok, kým je úplne absorbované. Teda ak je použitý substrát, ktorý má sám kryštalickú štruktúru, môžeme signál zo substrátu takto účinne eliminovať.

Zo zmeraného difraktogramu môžeme analýzou získať množstvo cenných informácií o našej vzorke. Teoretický difraktogram pre hliník získaný pomocou programu VESTA, ktorý slúži na 3D vizualizáciu kryštalografických dát sa nachádza na obrázku 2.13. Z polohy difrakčných maxím, môžeme urobiť závery o veľkosti kryštálovej mriežky, teda určiť tzv. mriežové parametre<sup>4</sup>. Je známe, že hliník kryštalizuje v kubickej plošne centrovanej mriežke (fcc) (jej schéma je súčasťou obrázku 2.13 v pravom hornom rohu) a teda všetky 3 mriežové parametre majú rovnakú veľkosť  $a = 4.0497(6) \text{ \AA}$ [44]. Z postupu uvedeného napríklad v [37] môžeme pre látku, ktorá kryštalizuje v kubickej kryštálovej sústave s mriežovým parametrom  $a$  odvodiť vzťah pre medzirovinnú vzdialenosť s Millerovými indexami  $hkl$ :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.25)$$

Proces priradovania difrakčných indexov k jednotlivým difrakčným píkom sa nazýva indexácia. Pri indexácii musíme zohľadniť symetriu kryštálovej mriežky, ktorá spôsobuje výskyt alebo neprítomnosť niektorých difrakčných píkov. K vysvetleniu tohto javu potrebujeme definovať tzv. štruktúrny faktor, ktorý popisuje

<sup>4</sup>Mriežové parametre pre kryštalickú látku vo všeobecnosti predstavujú 3 hodnoty, ktoré definujú rozmery danej kryštalickej sústavy.



Obr. 2.13: Teoreticky vypočítaný XRD difraktogram pre hliník s vyznačenými difrakčnými rovinami použitím medenej lampy, spolu so schémou kryštalickej (fcc) mriežky. Obrázky boli vykreslené pomocou programu VESTA.

difrakciu svetla na jednotlivých atómoch v materiáli ako:

$$F_{hkl} = \sum_n f_n(hkl) e^{-2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (2.26)$$

kde  $x_n$ ,  $y_n$  a  $z_n$  sú súradnice atómov v elementárnej bunke v zlomkových súradniciach, pričom poloha jednotlivých mriežových bodov v rámci elementárnej bunky je daná vektorom  $\vec{R}_n = (x_n a, y_n a, z_n a)$ ,  $hkl$  sú Millerove indexy a  $f_n$  je tzv. atómový rozptylový faktor. Výberové pravidlá potom udávajú podmienky na indexy  $hkl$ , ktoré musia byť splnené na to, aby sme mohli pozorovať difrakčné maximá. V prípade, že tieto podmienky splnené nie sú, je štruktúrny faktor nulový. Nakoľko je intenzita svetla úmerná štvorcu štruktúrneho faktoru, vo výsledku nebudeme schopný pre tieto indexy pozorovať difrakčné píky. Z podmienky na nulovosť štruktúrneho faktoru môžeme odvodiť výberové pravidlá pre 4 základné štruktúrne typy kubickej sústavy a tie sa nachádzajú zhrnuté v tabuľke 2.1.

Typ mriežky	Vyskytujúce sa difrakčné maximá
primitívna	$h, k, l$ ľubovoľné
priestorovo centrovaná	$h+k+l = 2n$
<b>plošne centrovaná</b>	<b><math>h, k, l</math> všetky párne alebo nepárne</b>
typ diamant	$h, k, l$ všetky párne také, že $h+k+l = 4n$ alebo všetky nepárne

Tabuľka 2.1: Výberové pravidlá pre kubickú mriežku. Kryštálová štruktúra hliníka je naznačená hrubým písmom.

Teraz je už zrejmé, ako možno určiť hodnotu mriežového parametru. Avšak pre jeho správne určenie je nutné vziať do úvahy aj vplyv inštrumentálnych chýb. Pre BB usporiadanie je najvýraznejšia chyba spôsobená vertikálnym posunom

vzorky pozdĺž osi kolmej na rovinu vzorky v mieste dopadu zväzku. Táto chyba môže byť korigovaná prstredníctvom Cohen-Wagnerovho vzťahu daného [45]:

$$a_{hkl} = a_0 + s \cos \theta \cot \theta \quad (2.27)$$

a skutočná hodnota mriežového parametru  $a_0$  je získaná extrapoláciou lineárnej závislosti  $a_{hkl}$  na  $\cos \theta \cot \theta$  so smernicou  $s$  k hodnote  $\theta = 90^\circ$ .

Pre hliníkové vrstvy so známou hodnotou mriežového parametru sú často stredom záujmu práve odchýlky od tejto hodnoty. Tie sú dôsledkom prítomnosti napätí alebo rôznych porúch kryštálovej mriežky (dislokácie, vakencie). Preto okrem polôh difrakčných maxím možno skúmať aj intenzity jednotlivých čiar a ich šírky a je nutné získané difraktogramy nafitovať. Existuje niekoľko spôsobov ako to urobiť, z nich najčastejšie sú:

1. Analýza jednotlivých izolovaných difrakčných pík. Pri tejto metóde sa uvažuje lineárny príspevok pozadia a jednotlivé píky sú fitované pomocou vhodnej funkcie kopírujúcej charakter pozorovanej línie.
2. Analýza Rietveldovou metódou [46], pomocou aproximácie celého záznamu naraz súčtom analytických funkcií obsahujúcich vplyv tvarových a inštrumentálnych faktorov.

Rozširovanie difrakčných pík je dôsledkom tzv. inštrumentálneho profilu spôsobeného rozlíšením použitého difraktometra (ten možno vhodne popísať pomocou gaussovskej funkcie  $G(x)$ ) ako aj prítomnosťou kryštalitov (koherentne difraktujúce oblasti) konečných rozmerov a vnútorného mikropnutia (tie majú spravidla tvar zodpovedajúci cauchyovskému rozdeleniu  $C(x)$ ) a tvoria tzv. profil fyzikálneho pozadia. Rovnice, ktorými fitujeme naše píky pri analýze jednotlivých pík sú:

$$G(x) = A_1 e^{-A_3(x-A_2)^2} \quad C(x) = \frac{A_1}{1 + A_3(x - A_2)^2}$$

kde parameter  $A_1$  charakterizuje výšku píku,  $A_2$  polohu píku a  $A_3$  upravuje šírku píku. V praxi je vplyv oboch príspevkov zohľadňovaný využitím Voigtovej funkcie, ktorá je konvolúciou gaussovskej funkcie  $G(x)$  a cauchyovskej funkcie  $C(x)$ . Avšak kvôli vysokej výpočetnej náročnosti sa často preferuje použitie tzv. pseudo-Voigtovej funkcie  $V_p(x)$ , ktorá predstavuje súčet oboch funkcií s váhou  $q \in [0,1]$ , teda:

$$V_p(x) = A + Bx + qG(x) + (1 - q)C(x) \quad (2.28)$$

kde parametre  $A$ ,  $B$  zohľadňujú vplyv lineárneho pozadia.

Zo šírky nafitovaných difrakčných pík zodpovedajúcich rovinám s indexami  $hkl$ , ktorú označíme  $\beta_{hkl}$ , je možné vyhodnotiť strednú veľkosť kryštalitov  $D$  a veľkosť prítomného mikropnutia  $\varepsilon = \frac{a-a_0}{a_0}$  predstavujúceho strednú relatívnu zmenu mriežového parametru, pomocou Williamson-Hallovoho vzťahu [47]:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (2.29)$$

kde  $k$  je konštanta popisujúca tvar zŕn (pre kruhové zrná  $k = 0,89$ ). Nafitovaním závislosti  $\beta_{hkl} \cos \theta$  na  $\sin \theta$  môžeme zo smernice lineárnej závislosti určiť veľkosť mikropnutia a absolútny člen závislosti nám určí veľkosť kryštalitov.

## 3. Výsledky

V tejto kapitole zhrnieme namerané výsledky, ktoré sme získali prostredníctvom analýzy experimentálnymi metódami spomenutými v predošlej kapitole. Text je doprevádzaný vhodnou interpretáciou a diskusiou poskytujúcou adekvátne vysvetlenie našich výsledkov.

### 3.1 Pripravené vzorky

V rámci výskumu čierneho hliníku na FZÚ AV ČR boli pripravené série tenkých reflektívnych a čiernych hliníkových vrstiev pomocou pulzného DC magnetronového naprašovania, ktoré sa líšili svojimi depozičnými podmienkami. Z týchto vrstiev bolo skúmaných 10 vzoriek, z ktorých boli vybrané dvojice s približne rovnakou hrúbkou vrstvy, aby bolo možné jednoduchšie porovnanie ich fyzikálnych vlastností pre zodpovedajúcu hrúbku vrstvy, pričom 5 z nich tvorili reflektívne hliníkové vrstvy (ďalej označené písmenom R) a 5 boli čierne hliníkové vrstvy (ďalej označené písmenom B).

Na začiatku celého procesu prípravy bol zvolený a vyčistený vhodný substrát, na ktorý budeme vrstvy deponovať. Všetky naše vzorky boli deponované na amorfný tavený kremeň (FS) o rozmeroch  $10 \times 10 \text{ mm}^2$ . Substráty je nutné pred depozičiou vyčistiť. Čistenie prebiehalo tak, že sme ich umiestnili najprv do banky s acetónom a použili ultrazvukovú čističku. Po vytiahnutí z čističky sme zvyšky rozpúšťadla odľúkli čistým tlakovým dusíkom. Proces sme ešte raz zopakovali, avšak s izopropanolom, ktorý nám zbavil substrát aj jemnejších nečistôt. Následne sme vzorky umiestnili pevne do držiaku vzoriek (obrázok 3.1a) tak, že sme malú plochu substrátu v blízkosti jeho rohu zakryli, aby sme neskôr dokázali zmerať výšku vrstvy na profilometri. Po pripevnení sme držiak umiestnili do depozičnej komory. Potom sme komoru evakuovali, priviedli sme prúd a začala depozičia na substráty, ktoré boli udržiavané pri izbovej teplote. Vzdialenosť terča od držiaku počas depozičie bola nemenná a predstavovala 100 mm. Samotný terč z čistého hliníka mal kruhový tvar a priemer rovnako 100 mm (obrázok 3.1b). Súčasťou komory sú aj clony, ktoré zabraňujú depozičii na substrát, ak chceme depozičiu náhle pozastaviť, prípadne ich možno použiť aj pred začiatkom alebo na konci depozičie. Umiestnenie clony pred vzorky je účinnejší spôsob ako zapínanie a vypínanie zdroja, lebo sa zaisťuje stabilita plazmy a depozičných podmienok.

Ako zdroj jednosmerného napätia bol použitý Hüttinger 3000. Nakoľko sa jedná o pulzné magnetronové naprašovanie, tak bol použitý aj generátor pulzov MELEC. Frekvencia pulzov bola zvolená 10 kHz so striedou 0,5<sup>1</sup>. Magnetronový prúd rovný  $I = 0,89(1) \text{ A}$  bol zmeraný pre všetky vzorky počas depozičie. Meraenie tlaku v komore zabezpečujú vákuomery. Prvým je tzv. Pirani vákuomer, ktorý meria veľkosť tlaku na základe merania množstva tepla, preneseného z odporového vlákna s konštantnou veľkosťou prechádzaného elektrického prúdu, na termočlá-

---

<sup>1</sup>Strieda je parameter, ktorý sa definuje pre dvojstavové periodické javy a predstavuje pomer času, počas ktorého je systém aktívny a periódy javu. V našom prípade koná zdroj obdĺžnikové pulzy napätia a strieda teda vyjadruje, aký zlomok času z periódy pulz trvá.



(a) Držiak, na ktorý sú upevňované substráty pred vložením do depozičnej komory. V hornej časti obrázku sa nachádza malá clona držiaku.



(b) Pohľad dovnútra depozičnej komory na hliníkový terč. Napravo je umiestnená veľká clona komory.

Obr. 3.1: Fotografie prípravy depoziície tenkých hliníkových vrstiev.

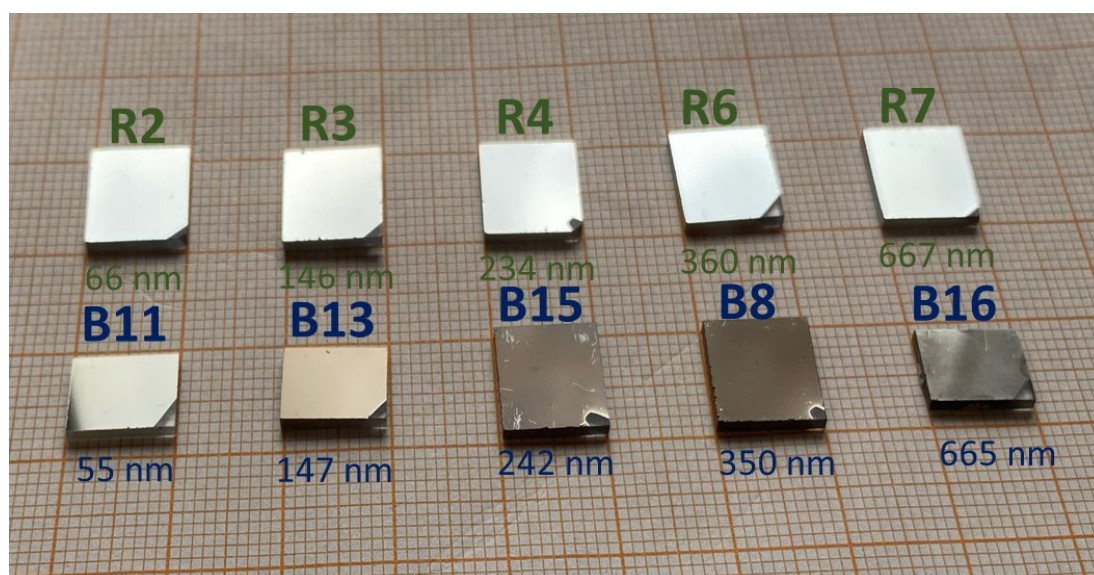
nok. Teplo z vlákna je odoberané molekulami plynu a jeho množstvo, ktoré prejde z vlákna na termočlánok je závislé od hustoty a druhu plynu, takže pre správne fungovanie je nutné vykonať kalibráciu. I tak nám tento vákuomer poskytuje len orientačnú hodnotu tlaku v komore, čo pre naše účely je postačujúce. Presnejšie stanovovanie tlaku je možné vďaka kapacitnému snímaču tlaku. Základom je dvojica elektród tvoriacich kondenzátor, ktoré sa k sebe približujú alebo oddaľujú pôsobením tlaku plynu, takže meraním kapacity dokážeme stanoviť tlak v komore. Napokon najpresnejšie meranie pre menšie hodnoty tlaku poskytuje tzv. Penningov vákuomer. Je tvorený dvoma elektródami, na ktoré je privedené napätie. Tie sa ešte nachádzajú v magnetickom poli zakrivujúcom dráhu elektrónov, podobne ako bolo vysvetlené v kapitole 1. Nakoľko sú v plyne vždy prítomné ióny, ich dopadom na elektródy sú emitované elektróny a tie sú následne zachytené na katóde. Veľkosť indukovaného prúdu sa meria citlivým ampérmetrom a je úmerná tlaku, vďaka čomu môžeme určiť množstvo plynu v komore. Pomocou difúznej olejovej vývevy bol vytvorený primárny tlak asi  $4 \times 10^{-3}$  Pa a celkový depozičný tlak predstavoval 0,5 Pa, ktorý po zapálení výboja klesol na 0,45(2) Pa. Prietok argónu bol nastavený na hodnotu 16 sccm<sup>2</sup>. Spolu s ním bolo do komory privedené malé množstvo dusíka, zodpovedajúce pomeru asi 6-7 %, pretože tento pomer sa javí ako optimálny pri skúmaní vplyvu množstva dusíka na rast čiernych vrstiev [14]. Súhrn informácií o depozičných podmienkach môžeme nájsť v tabuľke 3.1. Na obrázku 3.2 môžeme vidieť fotografie nami pripravených vzoriek.

<sup>2</sup>Jednotka sccm - z anglického standard cubic centimeters per minute -  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  za normálneho tlaku a teploty.



Vzorka	Atmosféra	Základný tlak ( $\times 10^{-3}$ Pa)	P (W)	U (V)	t (min)
R2	Ar	4,0	380	439	0,78
R3	Ar	3,2	380	439	1,67
R4	Ar	4,2	390	435	2,5
R6	Ar	3,2	380	435	3,9
R7	Ar	3,6	380	435	8
B11	Ar + N <sub>2</sub>	3,8	270	380	2
B13	Ar + N <sub>2</sub>	4,3	360	400	2
B15	Ar + N <sub>2</sub>	3,6	370	408	3
B8	Ar + N <sub>2</sub>	3,8	360	408	4
B16	Ar + N <sub>2</sub>	3,5	370	408	8

Tabuľka 3.1: Depozičné podmienky pri príprave vzoriek. Jednotlivé stĺpce predstavujú: Označenie vzorky, použitý plyn, základný tlak pred uvedením plynov do komory, výkon, napätie na terči a depozičný čas. Pri depozícii bol do komory privedený aj dusík, ktorého prítomnosť spôsobila vznik čiernych vrstiev. Množstvo privedeného dusíka zodpovedalo pomeru N<sub>2</sub>/Ar približne 6-7 %. Výkon na terči bol určený jednoducho ako  $P = UI$ .



Obr. 3.2: Fotografia vzoriek reflektívneho a čierneho hliníka vytvorených pomocou pulzného DC magnetronového naprašovania. Vo vrchnom riadku sú umiestnené tenké vrstvy reflektívneho hliníka, nasledované čiernymi vrstvami v druhom riadku, spolu s informáciou o ich hrúbke získanej pomocou profilometrie (viď. časť 3.2.2). Vidíme, že reflektívny hliník odráža svetlo podobne ako zrkadlo a má lesklý povrch, zatiaľ čo čierny hliník odráža svetla menej. Tento efekt je výraznejší pre vzorky s väčšou hrúbkou. Zo spodnej strany bol vzhľad vzoriek reflektívny a to aj pre čierne vrstvy.



## 3.2 Meranie profilometrie

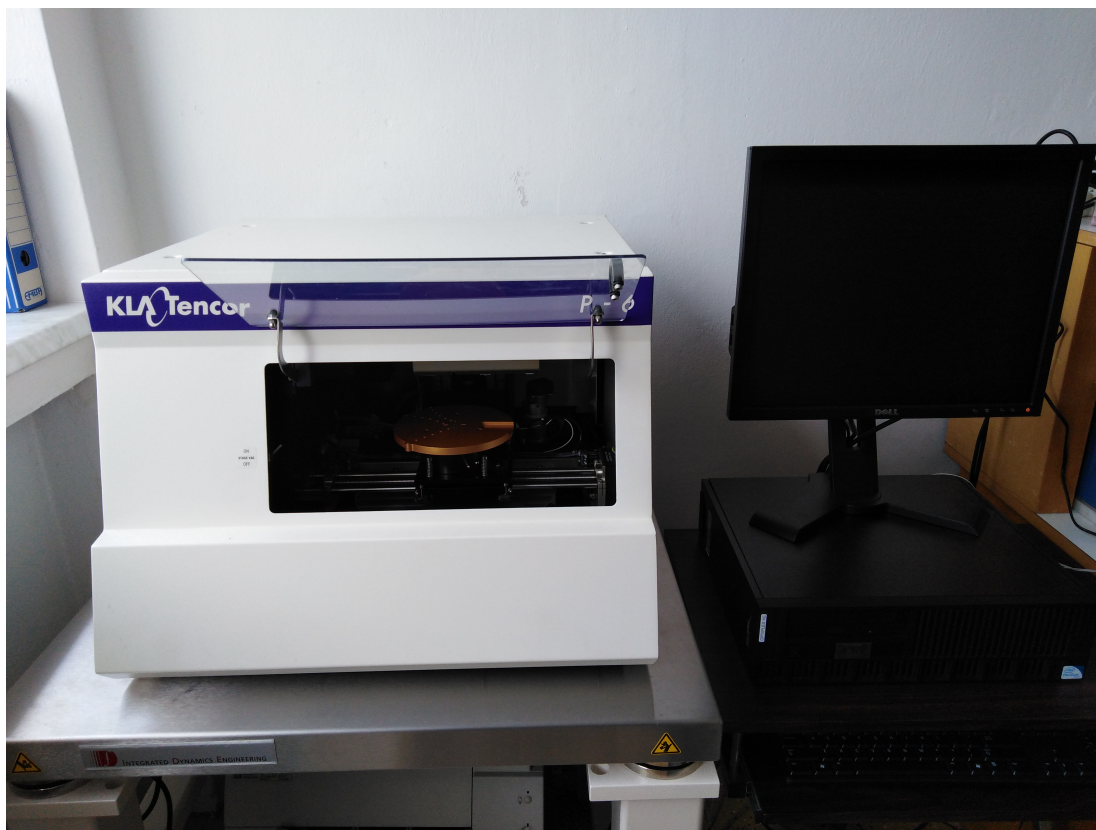
V našom experimente sme využívali profilometer KLA Tencor P6, (viď. obrázok 3.3). Pre elimináciu nežiadúcich otrasov, ktoré by mohli výsledky nášho merania znehodnotiť, je celý prístroj umiestnený na hydraulickom stole, ktorý kompenzuje vonkajšie vibrácie. Meranie začína spustením softvéru „Profilér 7.4“, ktorý je určený pre prácu s týmto profilometrom a nastavením potrebných parametrov, ako sú napríklad dĺžka skenu, vzorkovacia frekvencia, sily akou tlačí hrot na vzorku, a pod. Keď je softvér pripravený, vložíme vzorku na stolček (obrázok 3.4a) a spustíme zaostrenie, pri ktorom sa hrot pomaly približuje k vzorke, až kým sa jej nedotkne. Hrot sa potom ustáli tesne nad vzorkou, aby mohli byť vykonané dodatočné zmeny polohy na základe obrazu z kamery mikroskopu (obrázok 3.4b). Po výbere miesta skenu spustíme sken, ktorého priebeh môžeme sledovať na obrazovke počítača v reálnom čase (obrázok 3.5). Po ukončení skenu nám program dokáže vyrovnať vzorku odčítaním priamky pomocou funkcie „LEVEL“ v prípade, že povrch vzorky nebol dokonale vodorovný. Ďalej vyberieme oblasť, ktorej parametre nás zaujímajú a funkciou „CALC“ nám softvér automaticky vypočíta požadované parametre spolu s grafmi závislosti výšky od polohy na vzorke. Pri našich meraniach sme pre oba typy vzoriek používali vzorkovaciu frekvenciu 50 Hz pri rýchlosti  $50 \mu\text{m/s}$ , teda sa vytvoril zápis na každom  $\mu\text{m}$ . Sila sa taktiež počas merania nemenila a bola zvolená ako 1 mg. Dĺžka skenu sa menila v rozsahu od  $1000 \mu\text{m}$  do  $2000 \mu\text{m}$  v závislosti od veľkosti substrátu na vrstve ako aj kvality vrstvy.

### 3.2.1 Kalibrácia profilometra

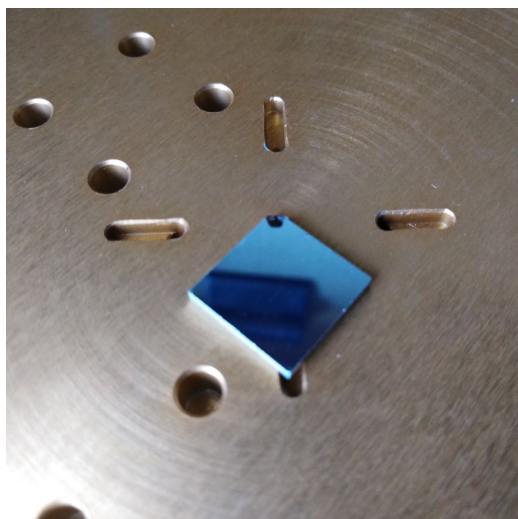
Pred začiatkom meraní musíme skontrolovať, že hodnoty uvádzané prístrojom zodpovedajú realite, teda že hodnota nameraných parametrov bude určená správne. Preto musíme najprv overiť kalibráciu. Kalibráciou profilometra nazývame proces, pri ktorom sa za špecifikovaných podmienok stanovuje vzťah medzi hodnotami výšok, ktoré udáva meranie a hodnotami, ktoré sú považované za referenčné. Na tento účel nám posluží kalibračná dosička (obrázok 3.9a), ktorá obsahuje rôzne vrypy a vrstvy, ktorých výška je známa s veľkou presnosťou. Laboratórna hodnota hrúbky vrstvy na platničke bola  $85,5 \pm 1,2 \text{ nm}$  (obrázok 3.6), zatiaľ čo náš prístroj ukazoval hodnotu  $85,6 \text{ nm}$ , čo je v rámci tolerancie laboratórneho merania. Preto môžeme skonštatovať, že prístroj je nakalibrovaný správne.

### 3.2.2 Výsledky merania profilometrie

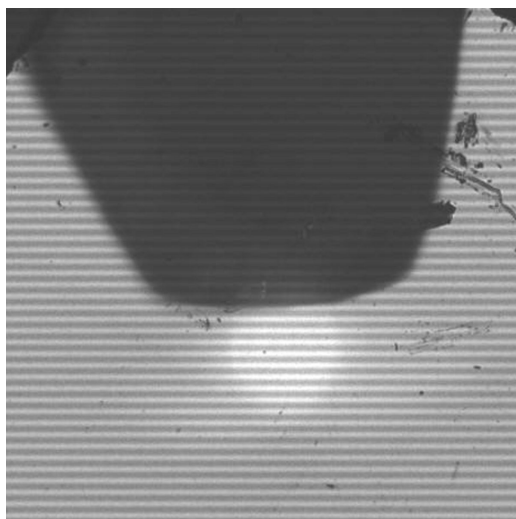
Pre každú vzorku bolo vykonaných minimálne 6 meraní hrúbky vrstvy. Toto meranie sme uskutočňovali na rozhraní medzi vrstvou a substrátom v niekoľkých rôznych miestach ako rozdiel medzi výškami vrstiev, aby sme čo najviac eliminovali vplyv spôsobený voľbou konkrétneho meraného miesta. Ďalej bola stanovená drsnosť povrchu v rôznych miestach vzorky, okrem miest v blízkosti rozhrania vrstva-substrát a pri okraji vzorky. V priebehu merania bolo experimentálne overené, že nezáleží na smere, v ktorom sa po vzorke pohybujeme, čo je samozrejme očakávaný výsledok.



Obr. 3.3: Fotografia profilometru KLA Tencor P6 umiestnenom na hydraulickom stole.

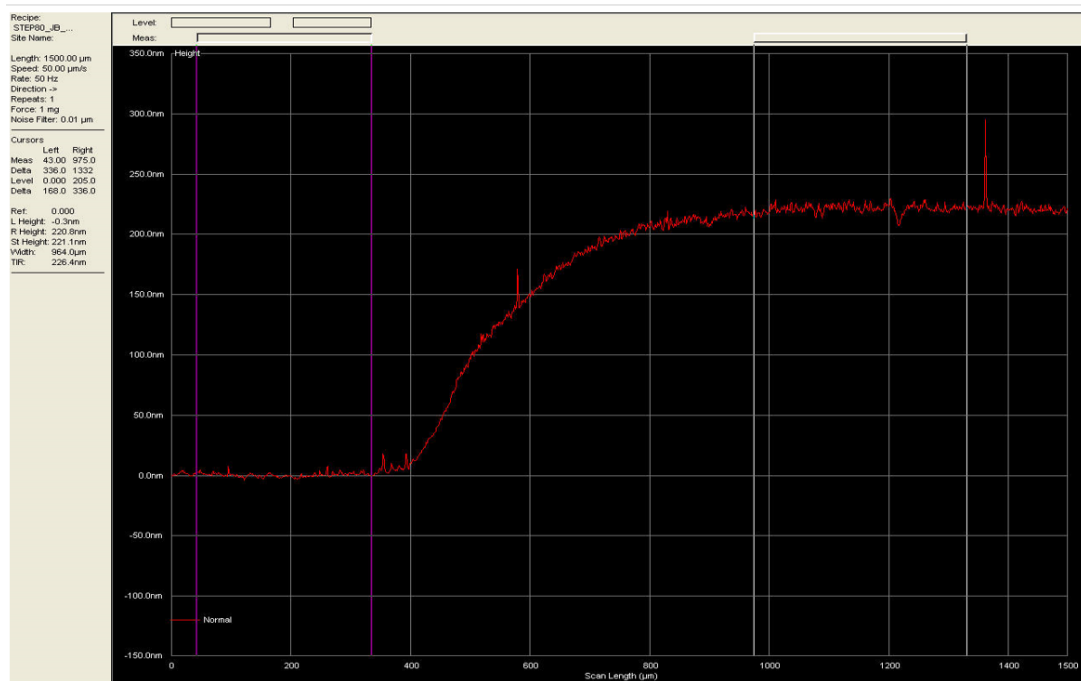


(a) Vzorka reflexívneho hliníka R3 umiestnená na otočnom stolčeku profilometra, pripravená na meranie.

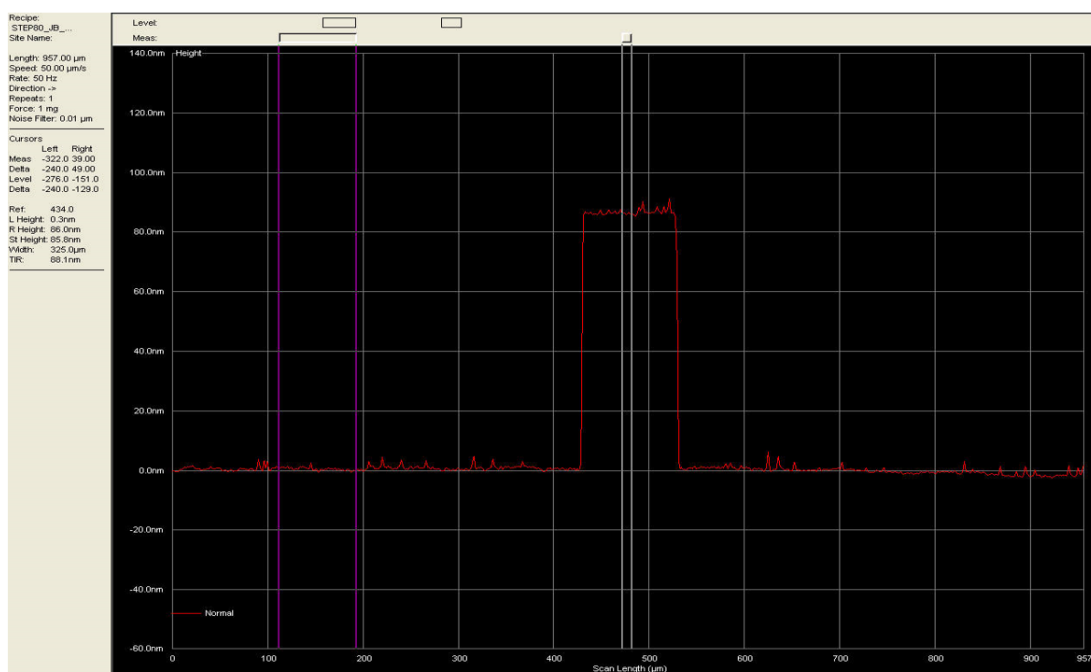


(b) Vzorka reflexívneho hliníka R4 pod mikroskopom. Jasne identifikujeme rozhranie medzi substrátom a vrstvou.

Obr. 3.4: Meranie profilometrom



Obr. 3.5: Ukážka prostredia softvéru profilometra. Profil vzorky čierneho hliníka zobrazený ako graf závislosti výšky od dĺžky skenu. Profil na obrázku má hrúbku 221 nm a na ľavej strane sa nachádzajú parametre, za ktorých bolo meranie vykonané. Ďalej môžeme vidieť, že rozhranie sa nemení skokovo, ale má určitú šírku.



Obr. 3.6: Ukážka kalibrácie profilometra prostredníctvom prostredia softvéru určeného pre profilometer.

Vzorka	$t$ (min)	$h$ (nm)	$R_a$ (nm)	$R_q$ (nm)
R2	0,78	66(1)	4(1)	13(3)
R3	1,67	146(3)	7(1)	14(3)
R4	2,5	234(4)	7(1)	9(1)
R6	3,9	360(3)	13(2)	17(2)
R7	8	667(12)	34(2)	42(2)
B11	2	55(3)	4(1)	7(1)
B13	2	147(8)	2(1)	4(1)
B15	3	242(4)	3(1)	4(1)
B8	4	350(9)	5(1)	9(2)
B16	8	665(10)	9(1)	17(2)

Tabuľka 3.2: Výsledky merania profilometrie.

Výslednú hrúbku a drsnosť vrstvy sme určili ako strednú hodnotu  $\bar{x}$  všetkých nameraných hodnôt, teda pomocou:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.1)$$

A chybu merania sme určili ako smerodajnú odchýlku  $\sigma_x$ :

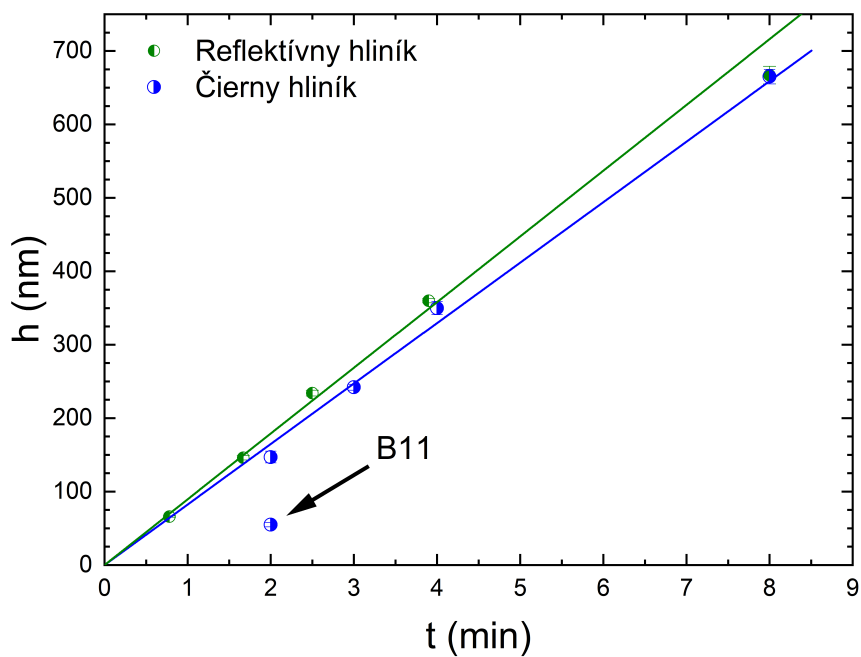
$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (3.2)$$

Výsledky profilometrických meraní sú zhrnuté v tabuľke 3.2. Počnúc tretím stĺpcom nachádza zmeraná hrúbka vrstvy  $h$ , aritmetická drsnosť  $R_a$  a stredná kvadratická drsnosť  $R_q$  v tomto poradí. Grafické znázornenie závislosti hrúbky vrstvy na depozičnom čase môžeme nájsť na obrázku 3.7. Prirodzene vidíme, že hrúbka  $h$  vzniknutej vrstvy závisí na depozičnom čase lineárne, preto sme naše namerané údaje preložili grafom lineárnej závislosti s rovnicou  $h = at$ , kde koeficient úmernosti  $a$  má význam tzv. depozičnej rýchlosti. Z výsledkov lineárneho fitu vyplýva, že hodnoty smernice predstavujú pre reflektívne resp. čierne vzorky:

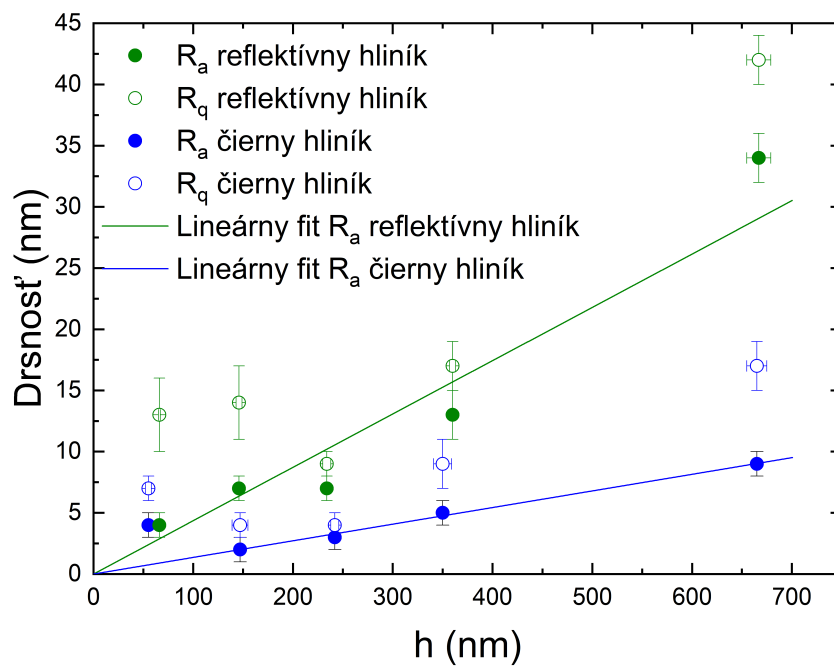
$$a_R = 89 \pm 2 \text{ nm.min}^{-1}$$

$$a_B = 82 \pm 2 \text{ nm.min}^{-1}$$

To znamená, že smernice oboch závislostí majú podobnú veľkosť, čo ukazuje, že pri dodržaní rovnakých depozičných podmienok rastie hrúbka vrstvy priamo úmerne s depozičným časom približne rovnako rýchlo pre reflektívne aj čierne vrstvy. Toto však neplatí pre vzorku B11, ktorá leží mimo nami pozorovanej lineárnej závislosti. Túto nezrovnalosť si vysvetľujeme tým, že pre túto vzorku boli depozičné parametre iné (viď. tabuľku 3.1), čo okrem iného viedlo k zmene depozičnej rýchlosti a fyzikálnych vlastností pri procese rastu vrstvy.



Obr. 3.7: Graf závislosti hrúbky vrstvy na depozičnom čase získaný profilometrom.



Obr. 3.8: Graf závislosti drsnosti na hrúbke vrstvy získaný profilometrom.

Podobne môžeme graficky znázorniť aj závislosť drsnosti na hrúbke vrstvy  $h$  na obrázku 3.8. Opäť sme preložili namerané údaje pre aritmetickú drsnosť oboch typov vzoriek grafom lineárnej závislosti s rovnicou  $R_a = bh$ , kde koeficient  $b$  má význam prírastku v drsnosti vrstvy pri náraste v hrúbke o jeden nanometer<sup>3</sup>. Pomocou lineárnej regresie boli stanovené hodnoty týchto koeficientov ako:

$$b_R = 0,044 \pm 0,005$$

$$b_B = 0,014 \pm 0,001$$

pričom v prípade čiernych vzoriek sme sa rozhodli vynechať z fitu údaj patriaci vzorke B11 z vyššie uvedeného dôvodu. Vidíme, že hodnoty  $R_q$  sú pre obe vzorky vždy skutočne väčšie ako  $R_a$ , ale pri nich nie je jasne pozorovateľná podobná lineárna závislosť. Ich hodnoty sú však korelované s hodnotami  $R_a$  podobným spôsobom ako bolo naznačené na obrázku 2.1.

Výsledky ukazujú, že drsnosť reflektívnych vrstiev je vždy väčšia ako drsnosť čiernych vrstiev. Tento výsledok sa zdá byť neintuitívny, pretože sa očakáva, že v prípade ideálne rovného povrchu, ktorý by mal samozrejme nulovú drsnosť (či už  $R_a$  alebo  $R_q$ ), bude množstvo odrazeného svetla dané rovnicami (2.17) resp. (2.18) najväčšie pre daný materiál a povrch takejto vrstvy sa bude javiť odrazivejší ako v prípade drsných vrstiev. Pokiaľ je povrch členitý, zdalo by sa, že svetlo má možnosť sa absorbovať v niekoľkonásobných odrazoch od povrchu, pričom pri každom odraze stráca časť svojej intenzity, a preto by sme očakávali tmavšie sfarbenie povrchu. Ukazuje sa však, že kľúčovým parametrom, ktorý ovplyvňuje optické vlastnosti našich vzoriek nie je drsnosť ale tzv. mikroporozita [10].

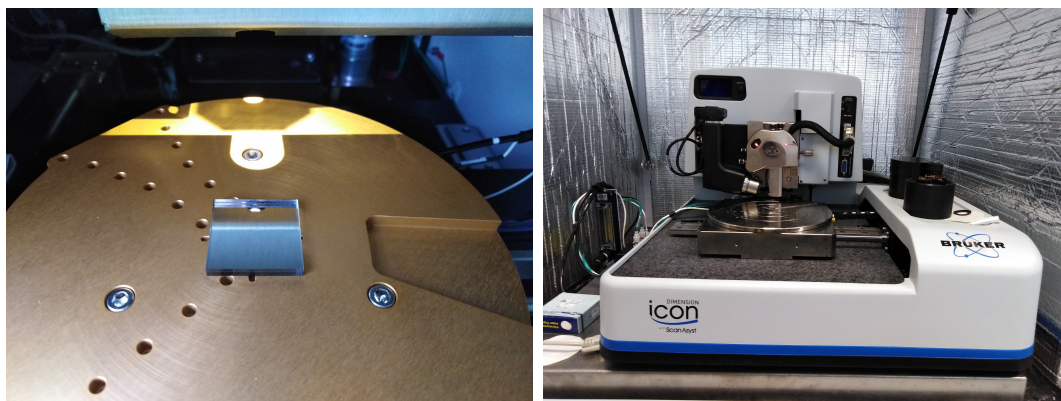
Takisto je nutné poznamenať, že profilometria nepredstavuje ideálnu metódu merania drsnosti povrchov tenkých vrstiev kvôli vlastnostiam uvedeným v časti 2.1 a takto určená drsnosť slúži len na orientačné stanovenie hodnôt pre porovnanie podobných vzoriek. Očakávali by sme, že drsnosť bude monotónne rásť s hrúbkou vrstvy. Veľký vplyv na určenie správnej drsnosti má aj opotrebovanie vzorky. Ak je vzorka opotrebovaná, obsahuje škrabance a ryhy, ktoré umelo navyšujú hodnoty oboch drsností. Rovnako môže povrch vrstvy obsahovať napr. prachové častice, ktoré dosahujú rozmery jednotiek mikrometrov. V takomto prípade dramaticky narastá drsnosť, no profilometer ich dokáže ignorovať pri vykonávaní tak dlhých skenov. Nakoľko je prístroj citlivý na vibrácie, spôsobené napríklad pohybom iných osôb v laboratóriu či inými rušivými vplyvmi, je dôležité, aby boli dostatočne eliminované. To je, samozrejme, v našom prípade zabezpečené vďaka hydraulickému stolu a hrubé chyby merania neboli započítané.

---

<sup>3</sup>Táto veličina je bezrozmerná, avšak je nutné si uvedomiť, že je tomu tak z dôvodu, že sa jedná o podiel dvoch veličín vyjadrujúcich rozmer v nm. Zatiaľ čo menovateľ vyjadruje výšku vrstvy a teda vertikálny rozmer, čitateľ predstavuje rozmer v horizontálnej (rovnobežnej) rovine vzorky.

### 3.3 Meranie AFM

Na meranie pomocou metódy AFM sme využili prístroj Dimension Icon - Ambient Atomic Force Microscope od spoločnosti Bruker (obrázok 3.9b) využitím PeakForce Tapping módu [48]. Tento prístroj dokáže mapovať povrch o maximálnej veľkosti  $90 \times 90 \mu\text{m}$  a detekovať výškové rozdiely až do hodnoty  $10 \mu\text{m}$ . Prístroj rastroval povrch s rozlíšením  $512 \times 512$  bodov. Je umiestnený na niekoľkokometrovom betónovom kvádri, ktorý je izolovaný od zvyšku budovy pre odstienenie vibrácií z budovy. Okrem merania nerovností povrchu vie prístroj merať aj iné parametre vzorku, ako napríklad adhézia, tuhosť, disipácia energie, deformácia, magnetické vlastnosti vzorky atď. Na nájdenie vhodného miesta disponuje prístroj optickým mikroskopom zobrazujúci povrch vzorky a samotný hrot. Všetky merania boli vykonané za normálnych podmienok. Kľúčová je v tomto prípade voľba hrotu so správnou konštantou tuhosti  $k$ , pričom na mäkké vzorky (v našom prípade čierne vrstvy) sa spravidla volí hrot s  $k$  menším. Pre meranie čierneho hliníka bol použitý cantilever ScanAsyst-Air, ktorého fotografiu sme už mohli vidieť na obrázku 2.4 ( $f_0 = 70 \text{ kHz}$ ,  $k = 0.4 \text{ N/m}$ ). Reflektívny hliník bol zmeraný pomocou cantileveru TAP150A ( $f_0 = 70 \text{ kHz}$ ,  $k = 5 \text{ N/m}$ ).



(a) Kalibračná doska na profilometry (b) Fotografia prístroja Bruker Dimension pripravená na kalibráciu. Icon.

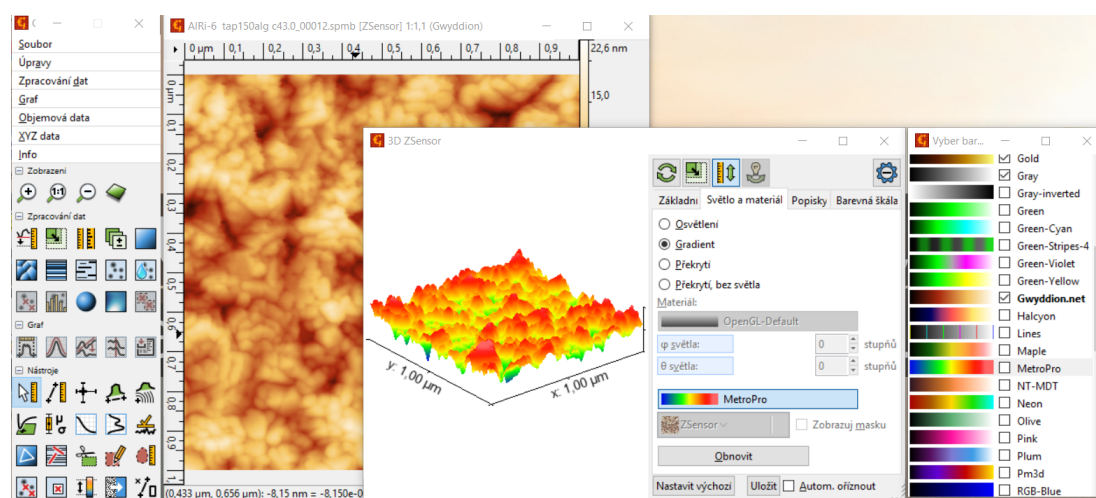
Obr. 3.9: Detailnejší pohľad na profilometer a AFM

#### 3.3.1 Prostredie Gwyddion

Potom ako vykonáme meranie z nášho AFM je potrebné získané dáta spracovať a graficky zobraziť. Pre analýzu a finálnu vizualizáciu získaných dát z AFM využijeme softvér Gwyddion. Je to open source softvér vyvíjaný oddelením primárnej nanometrie a technickej dĺžky Českého metrologického inštitútu pre tieto účely, avšak je vhodný pre spracovanie 3D dát. Program je vybavený množstvom užitočných nástrojov, ako sú napríklad vyrovnanie dát, odčítanie polynomiálneho pozadia, nastavenie rozsahu hodnôt a farebnej škály, nastavenie masiek, filtrov a samozrejme odčítanie veľkosti povrchových útvarov, 3D náhľad a mnohé ďalšie (viď. obrázok 3.10). Všetky úpravy, ktoré sú prostredníctvom tohto programu vykonané majú za cieľ objasniť, akú morfológiu má náš skúmaný povrch a kvantifikovať niektoré základné veličiny. Je dôležité dbať na to, aby spracovanie dát nemalo zásadný vplyv na celkový výsledok. Typicky sa pri odčítaní pozadia volí



postup, že sa odčítajú buď roviny celkovo na celý vzorke alebo sa zvolí vhodný stupeň polynómu a odčíta sa pozadie zvlášť pre každý riadok. Rád polynómu sa volí čo najmenší, aby na obrázku neboli patrné artefakty pozadia. Pokiaľ je zvolený príliš vysoký stupeň polynómu, ktorým odčítavame naše pozadie, môže dôjsť k tomu, že fitujeme skutočné povrchové útvary namiesto žiadaného pozadia a stráca sa informácia o reálnej vlnitosti povrchu [49]. Takisto v prípade použitia masky na niektoré povrchové útvary môžeme umelo znížiť drsnosť povrchu v domnienke, že sa jedná o povrchovú nečistotu. Rovnako nesmieme zabudnúť ani na skutočnosť, že aj poradie rôznych operácií, ktoré v rámci spracovania dát vykonávame, má vplyv na výslednú získanú hodnotu drsnosti či dokonca aj samotná veľkosť skenovanej plochy.



Obr. 3.10: Ukážka práce v programe Gwyddion. Naľavo sa nachádza panel nástrojov.

### 3.3.2 Výsledky AFM meraní

Pre každú vzorku boli vykonané minimálne dve merania, ktoré sa líšili obsahom meranej plochy. Získané snímky sú zobrazené na obrázkoch 3.11 a 3.12. V prvom prípade sme volili väčšiu skenovaciu plochu o veľkosti  $30 \times 30 \mu\text{m}$ . Tieto merania sú vhodné pre stanovovanie celkovej drsnosti, pretože počet zŕn na tejto ploche je už dostatočne veľký, aby vykompenzoval lokálne extrémny v drsnosti. Na druhú stranu sme volili menší sken o veľkosti  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , ktorý znázorňuje detailnejšie štruktúru povrchu vrstiev a jednotlivé zrná, ktoré sú zodpovedné za drsnosť vzorky. Pomocou programu Gwyddion boli dáta z prístroja spracované a pre každú vzorku bola stanovená drsnosť pre obe veľkosti meranej plochy a tieto výsledky sme zhrnuli v tabuľke 3.3 a graficky znázornili na obrázku 3.13. Je nutné poznamenať, že uvedená drsnosť v tabuľke neobsahuje informáciu o chybe v jej určení, a preto uvedená drsnosť zodpovedá nami uvedeným obrázkom. Avšak rozumieme tomu tak, že voľba vhodného miesta je zásadná pre určenie drsnosti. Preto ak experimentátor zvolí iné miesto, môže sa hodnota drsnosti líšiť v našom prípade až o 10-15 % a ťažko tu hovoriť o presnej „drsnosti vzorky“.

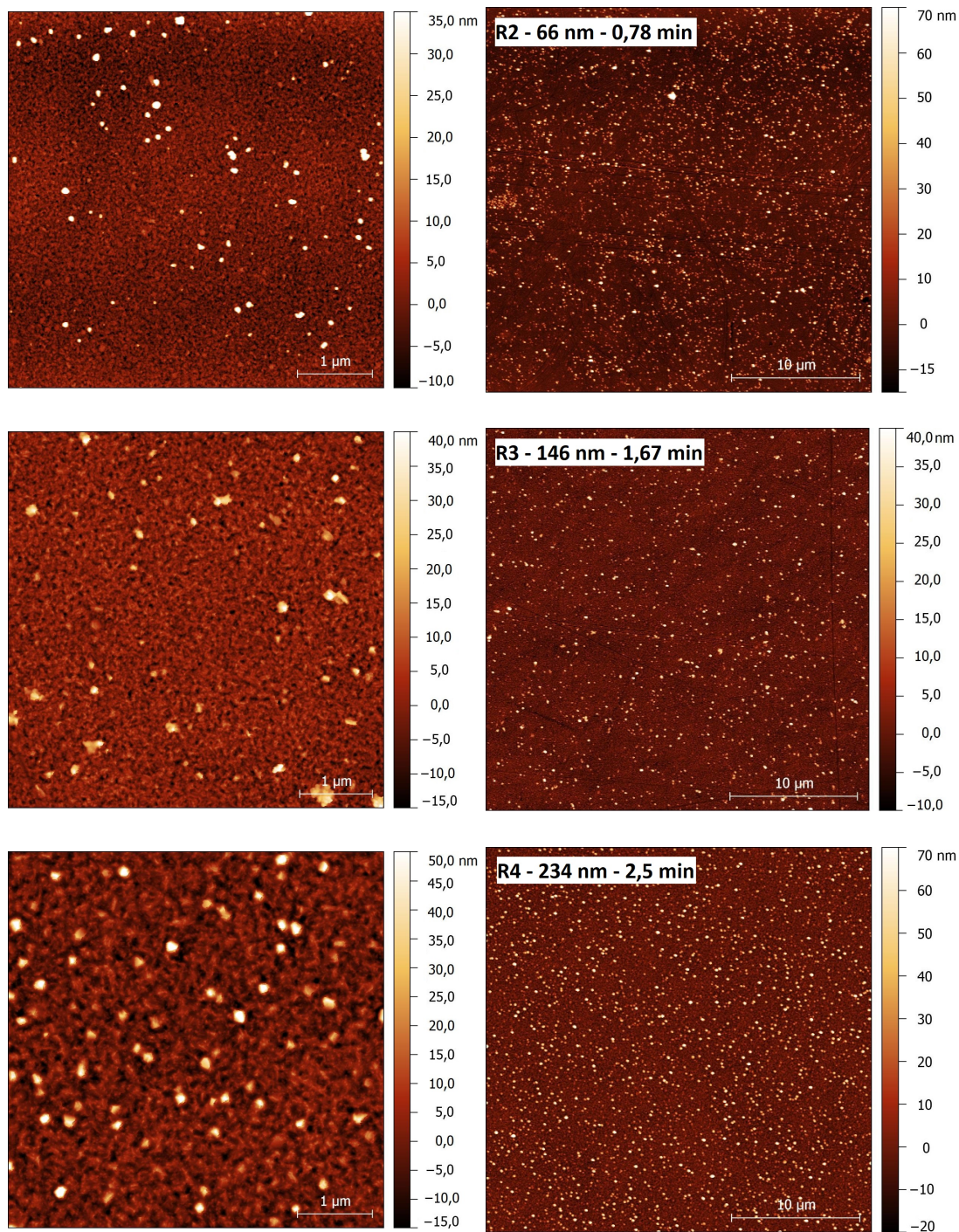
Súčastou tabuľky je aj odhad strednej veľkosti zŕn označený  $d$ . Tú sme určili zakaždým z obrázka o menšom rozmere tak, že sme náhodne vybrali veľký počet



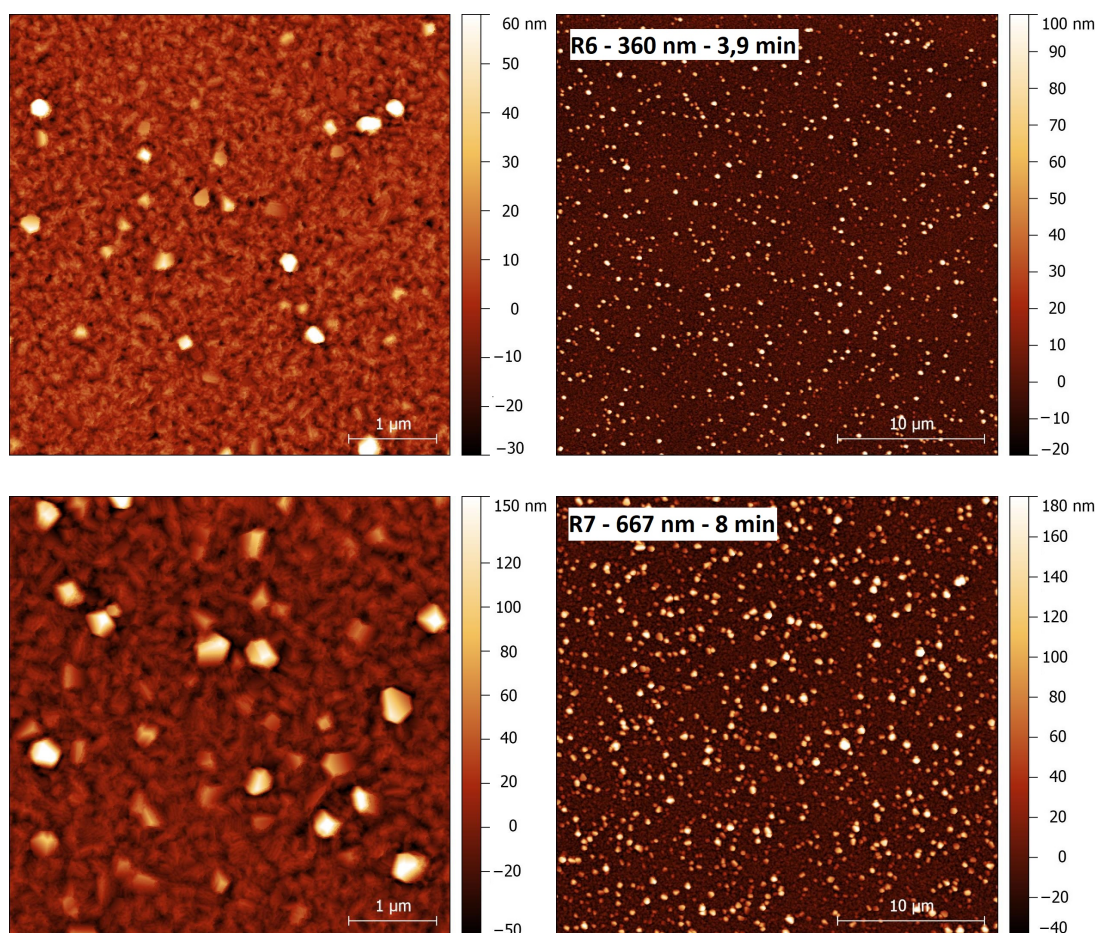
zrín (pre obrázky s menším počtom zrín sme označili všetky), aby sme mali dostatočne veľký štatistický súbor a stanovili sme ich rozmer pomocou programu Solarius Particles. O odhade hovoríme preto, pretože presnosť v určení tejto veličiny je závislá od mnohých faktorov. V prvom rade závisí od kvality samotnej snímky, pretože je potrebné jednoznačne určiť, kde majú zrná svoje hranice. Do merania vstupuje aj istá subjektivita, pretože je určovanie hraníc zrín manuálne a teda tu vzniká chyba v dôsledku ľudského faktora. V niektorých prípadoch sa môže nachádzať viac zrín pri sebe a hranica medzi nimi nemusí byť jasná, prípadne vytvárajú väčšie štruktúry a nie je jasné, koľko zrín sa v nich nachádza. Ďalej sa zrná líšia svojim tvarom, takže ťažko definovať ich charakteristický rozmer. Pri veľmi malých zrnách ovplyvňuje výsledok aj samotný rozmer hrotu, najmä v prípade, ak sa jeho veľkosť blíži práve veľkosti zrín. V neposlednom rade je chyba v určení tejto veličiny daná nedostatočným počtom zrín na jednej snímke, aby sme mohli spoľahlivo považovať súbor zrín za reprezentatívny vzhľadom na celú vzorku. Napriek tomu, že existujú možnosti, ako tento proces zautomatizovať rôznymi algoritmami, ukazuje sa, že sa jedná o nesmierne komplikovaný problém, ktorý prináša mnoho nástrah. Jedným zo spôsobov ako určovať veľkosť zrín elegantnejšie je pomocou autokorelačnej funkcie, avšak aj táto metóda má svoje obmedzenia [50].

Vzorka	$h$ (nm)	$5 \times 5 \mu\text{m}$		$30 \times 30 \mu\text{m}$		$d$ (nm)
		$S_q$ (nm)	$S_a$ (nm)	$S_q$ (nm)	$S_a$ (nm)	
R2	66(1)	5,1	2,9	9,1	5,2	67(2)
R3	146(3)	4,6	2,9	4,5	2,6	105(7)
R4	234(4)	7,9	5,0	10,6	6,2	120(2)
R6	360(3)	11,6	6,3	14,2	7,3	158(5)
R7	667(12)	24,8	14,9	33,9	21,1	257(8)
B11	55(3)	0,8	0,5	1,2	0,6	—
B13	147(8)	6,5	5,1	5,3	4,0	55(4)
B15	242(4)	16,2	12,7	12,7	9,7	78(6)
B8	350(9)	21,1	16,6	19,8	15,3	88(6)
B16	665(10)	38,3	30,3	32,7	26,0	91(6)

Tabuľka 3.3: Výsledky merania AFM. Tabuľka obsahuje údaje o výške vrstvy  $h$ , plošnej kvadratickej drsnosti  $S_q$  resp. aritmetickej drsnosti  $S_a$  a strednej veľkosti zrín  $d$ .

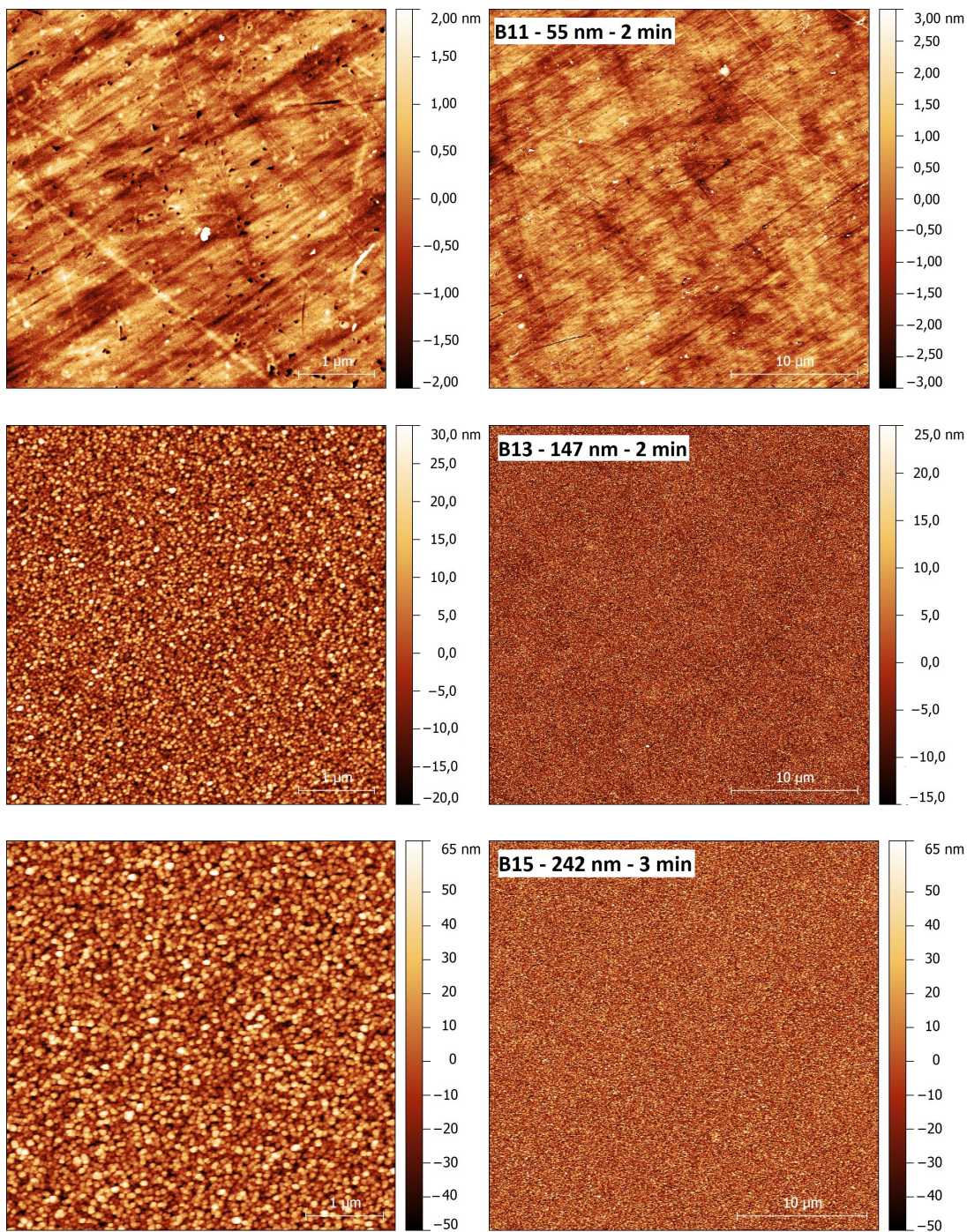




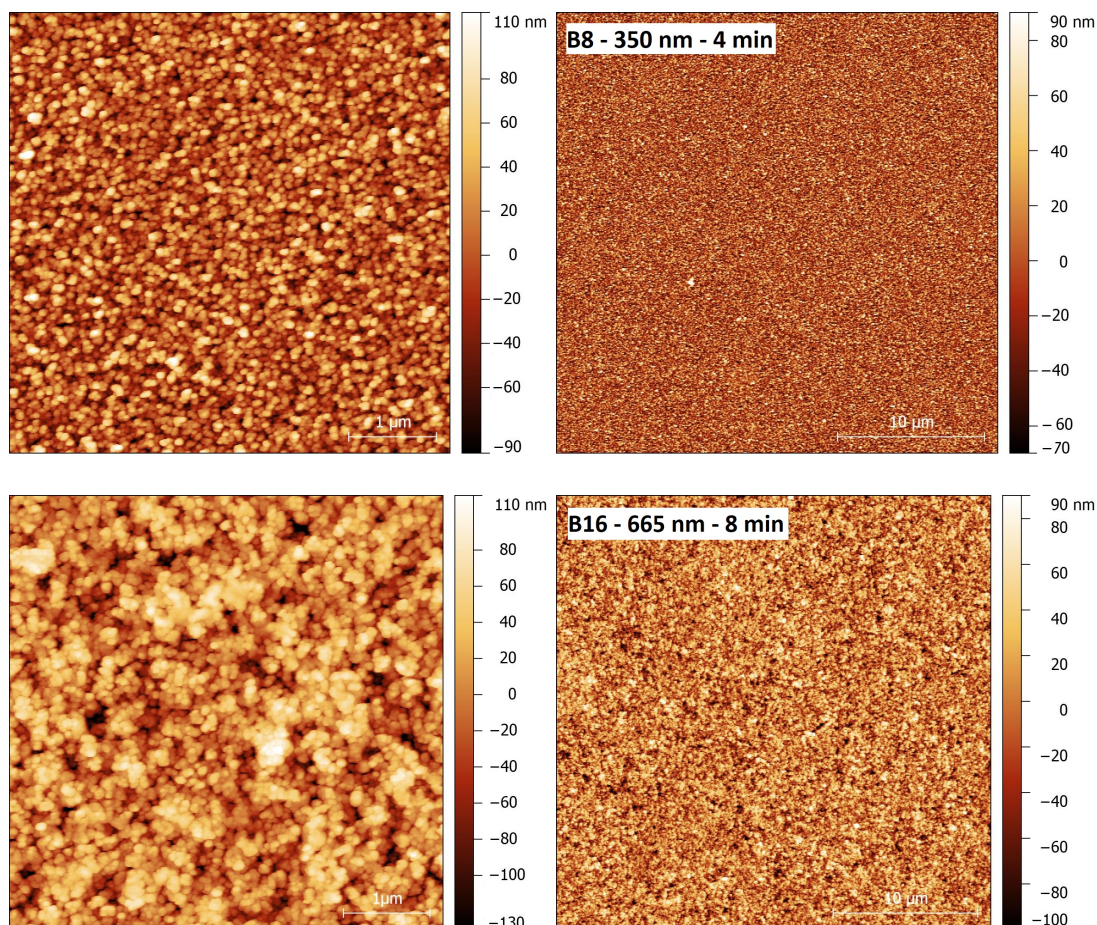


Obr. 3.11: AFM merania reflektívnych hliníkových vrstiev. Naľavo sa nachádza snímka s rozmermi  $30 \times 30 \mu\text{m}$  a napravo menšia o rozmeroch  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , v ktorej dokážeme lepšie rozlíšiť jednotlivé zrná, ako aj textúru samotnej vrstvy. Škála napravo farebne odlišuje miesta s rôznymi výškami na povrchu, avšak maximálne a minimálne hodnoty nezodpovedajú výške najvyšších resp. najnižších útvarov, pretože niektoré body prekročovali tieto hodnoty a takéto oblasti sú zobrazené ako satureované body. Pre snímky s väčším skenom sa v pravom hornom rohu nachádza biely obdĺžnik, ktorý udáva informáciu o názve vzorky, jej hrúbke a depozičnom čase pre daný riadok.

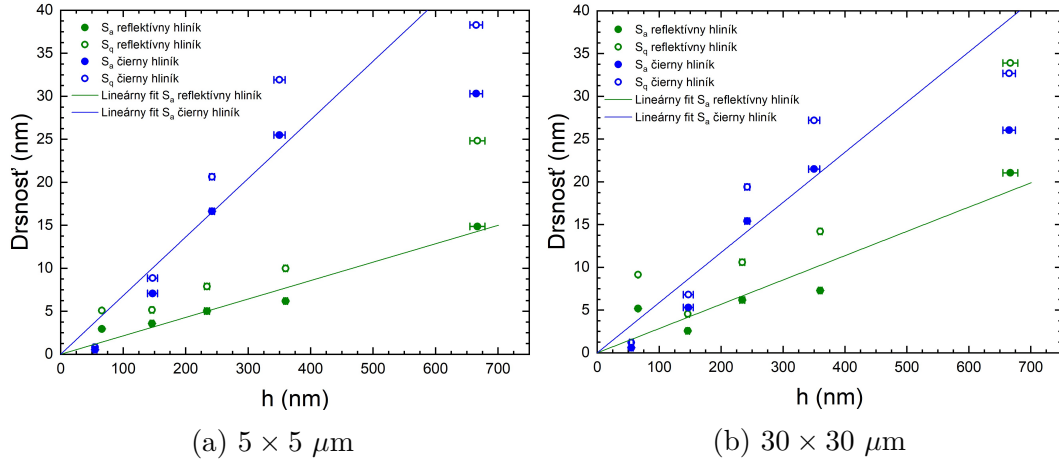








Obr. 3.12: AFM merania čiernych hliníkových vrstiev. Naľavo sa nachádza snímka s rozmermi  $30 \times 30 \mu\text{m}$  a napravo menšia o rozmeroch  $5 \times 5 \mu\text{m}$ , v ktorej dokážeme lepšie rozlíšiť jednotlivé zrná, ako aj textúru samotnej vrstvy. Škála napravo farebne odlišuje miesta s rôznymi výškami na povrchu, avšak maximálne a minimálne hodnoty nezodpovedajú výške najvyšších resp. najnižších útvarov, pretože niektoré body prekročovali tieto hodnoty a takéto oblasti sú zobrazené ako saturované body. Pre snímky s väčším skenom sa v pravom hornom rohu nachádza biely obdĺžnik, ktorý udáva informáciu o názve vzorky, jej hrúbke a depozičnom čase pre daný riadok.



Obr. 3.13: Graf závislosti drsnosti vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka na ich hrúbke získané pomocou AFM pre rôzne veľkosti meraných plôch.

Skutočne vidíme z obrázka 3.13, že drsnosť vrstiev rastie s hrúbkou vrstiev. Podobne ako pri profilometrických meraniach sme namerané údaje preložili grafom lineárnej závislosti. V tomto prípade sme sa rozhodli vynechať z fitu body pre najhrubšie vzorky čierneho hliníka, ktorých drsnosť bola mierne nižšia ako očakávaná. Za tento efekt je pravdepodobne zodpovedná skutočnosť, že pre veľmi hrubé vzorky je ich povrch už homogénnejší a blíž sa viac objemovému materiálu, preto drsnosť teda nerastie tak výrazne ako pre tenšie vzorky. Veľkosť smernice lineárnej závislosti sa v rámci svojej chyby nemenila ani pri zahrnutí vzorky B11. Pomocou lineárnej regresie boli obdržané koeficienty:

$$b_{R_{5 \times 5}} = 0,021 \pm 0,001$$

$$b_{B_{5 \times 5}} = 0,068 \pm 0,006$$

$$b_{R_{30 \times 30}} = 0.028 \pm 0,003$$

$$b_{B_{30 \times 30}} = 0.059 \pm 0,006$$

Hodnoty týchto koeficientov ukazujú, že v prípade AFM sú vrstvy čierneho hliníka skutočne drsnejšie ako v prípade profilometrie. Pre obe veľkosti skenovacej plochy sme dostali približne rovnaký nárast v drsnostiach s výškou vrstiev, avšak smerodajnejším je v tomto prípade výsledok získaný prostredníctvom väčšieho skenu. Dôvodom je, že na takto veľkej snímke už sú kompenzované lokálne extrémny v drsnosti a výsledky merania sú menej výrazne ovplyvnené konkrétnou voľbou meraného miesta. Toto číslo tak vierohodnejšie vyjadruje skutočnú drsnosť. V porovnaní s výsledkami profilometrie sa ukazuje, že použitie väčšieho hrotu profilometra, má za následok posúvanie drsnosti reflektívneho hliníka smerom k väčším hodnotám, zatiaľ čo pre čierny hliník dochádza k zdanlivému znižovaniu drsnosti. To je spôsobené samotnou textúrou našich vrstiev. Drsnosť reflektívnych vzoriek je spôsobená najmä prítomnosťou početných zŕn, ktoré dokáže profilometer pri skene zaznamenať, avšak samotná textúra pod nimi je hladká. Na druhú stranu pre čierne vzorky je povrch homogénnejší, členitejší a drsnosť je spôsobená samotnou textúrou bez prítomnosti výraznejších zŕn. Na tieto detaily už väčší hrot nie je dostatočne citlivý a preto profilometer umelo znižuje drsnosť čiernych vzoriek. Rozmer AFM hrotu umožňuje zmerať aj tieto detaily. Na rozdiel

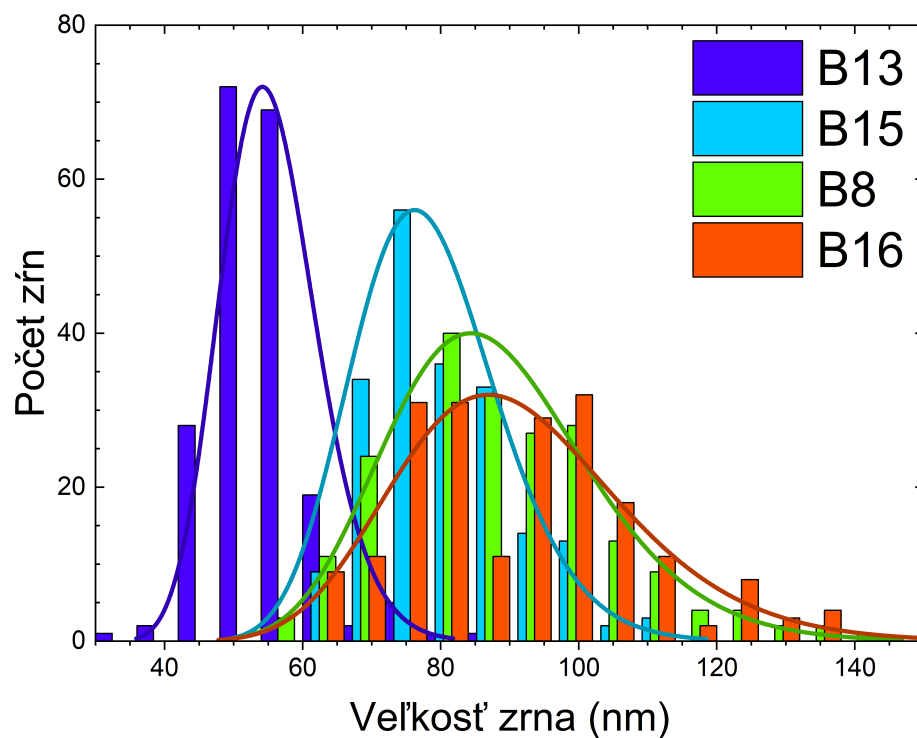
od profilometrie skutočne vidíme, že drsnosť čiernych vrstiev je väčšia, avšak nie natoľko, aby bola jediným vysvetlením ich tmavého sfarbenia.

Rovnako ako v prípade drsnosti je pozorovaný nárast strednej veľkosti zŕn s hrúbkou vrstiev. Pre vzorky reflektívneho hliníka sa vytvorili na povrchu pomerne veľké zrná, ktoré sú znázornené jasnou farbou. Stredná veľkosť týchto zŕn je väčšia ako pre čierne vrstvy a ich tvar sa s rastúcou veľkosťou viac približuje kubickej štruktúre, v ktorej hliník kryštalizuje (porovnaj s výsledkami XRD). Na druhú stranu čierny hliník vykazuje povrchovú štruktúru podobnú karfiolu tvorenú menšími zrnami približne guľového tvaru. Pre vzorku B11 nebola pozorovaná takáto štruktúra. Naopak táto vzorka sa javí ako veľmi hladká, čo sa dá vysvetliť odlišnými depozičnými podmienkami pri jej príprave a tento výsledok sa zhoduje s predošlými meraniami na profilometri.

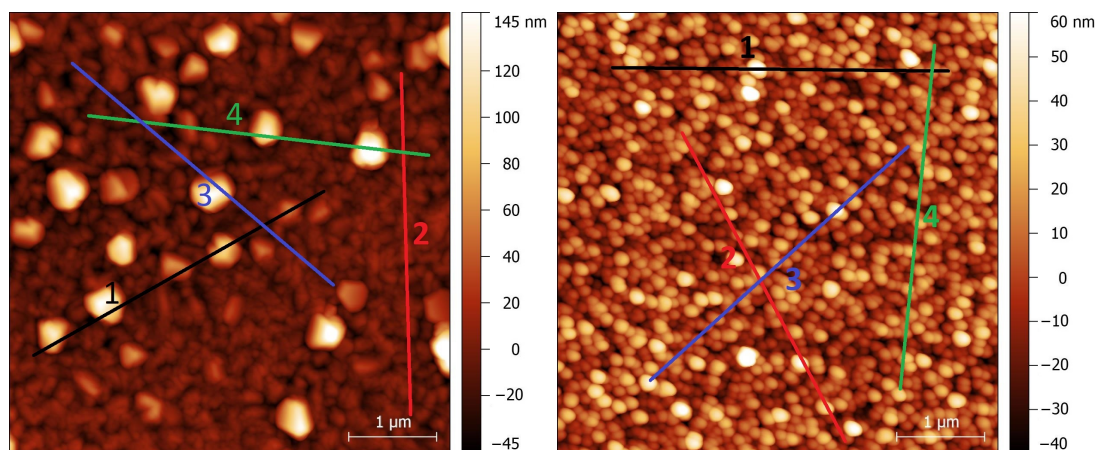
Napokon pre čierne vrstvy (okrem vzorky B11, ktorá nevykazovala zrnitú štruktúru) sme mali k dispozícii veľký počet zŕn, preto sme náhodne zmerali veľkosť 200 náhodných zrníček a vyjadrili ako histogram ich veľkosti na obrázku 3.14. Veľkosť častíc sa často popisuje prostredníctvom tzv. lognormálneho rozdelenia [51], takže táto závislosť je takisto súčasťou grafu. Podobne ako pre reflektívny hliník, aj tu pozorujeme nárast v strednej veľkosti zŕn úmerne s hrúbkou vrstvy napriek tomu, že spôsob akým tieto vrstvy rastú je odlišný, avšak pre väčšie hrúbky (nad  $1\ \mu\text{m}$ ) predpokladáme nemennú veľkosť zŕn s hrúbkou [14].

Program Gwyddion nám umožňuje odčítať dáta aj pozdĺž zvoleného profilu podobne ako na profilometri. Pomocou toho môžeme odhadnúť výšku najvyšších útvarov na obrázku a takisto sa pozrieť, ako vyzerá povrch vrstvy v hladších oblastiach bez zŕn a pozdĺž zŕn. Na tento účel sme zvolili opäť vzorky R7 a B15, kde sme vyznačili 4 rôzne profily, pozdĺž ktorých nás zaujíma ich drsnosť (viď. obrázok 3.15). Dĺžka profilu bola zvolená ako  $4\ \mu\text{m}$ . Vidíme, že ak povrch obsahuje veľké zrná, môže sa hodnota meraná pozdĺž jedného profilu dramaticky líšiť od iného (porovnaj drsnosť profilu 1, ktorý prechádza mnohými zrnami a profil 2, ktorý nemá žiadne zrno na obrázku 3.15a). Pre vzorku, ktorá neobsahuje veľké zrná je drsnosť pozdĺž ľubovoľného profilu približne konštantná (obrázok 3.15b). Na obrázku 3.16 potom môžeme odčítať výšku zŕn a prezrieť si profily v 1D, podobne ako pri profilometrických záznamoch. Konštatujeme, že povrch reflektívneho hliníka je pomerne hladký a jeho drsnosť je spôsobená najmä vyššími zrnami (ktoré môžu dosahovať výšku až stovky nm), zatiaľ čo čierne vrstvy majú homogénnejší, avšak drsnejší povrch.

Na záver sa môžeme detailnejšie pozrieť na štruktúru samotného povrchu. Na tento účel boli zmerané skeny o veľkosti  $1 \times 1\ \mu\text{m}$  pre vzorky R6 a B8 s podobnou hrúbkou vrstvy, ktoré sa nachádzajú na obrázku 3.17. Vidíme, že v prípade čierneho hliníka je morfológia ďaleko členitejšia ako pre reflektívny hliník v oblastiach bez prítomnosti väčších zŕn. Ak chceme skúmať podrobnejšie tvar zŕn reflektívneho hliníka, môžeme tak urobiť prostredníctvom tzv. PeakForce Error signálu, ktorý zobrazuje prvú deriváciu výšky v každom bode snímku. Toto nám umožňuje lepšie pozorovať náhle prevýšenia na hranách zŕn (viď. obrázok 3.18a). Napokon sme schopný tieto zrná zobraziť aj v 3D náhlade, ako môžeme vidieť na obrázku 3.18b. Pozorujeme, že zrná majú tendenciu kryštalizovať v kubickej kryštalickej štruktúre.



Obr. 3.14: Histogram veľkosti zrn pre vzorky čierneho hliníka.



(a) Vzorka R7 s hrúbkou 667 nm.

Jednotlivé drsnosti pozdĺž profilov sú:

1:  $R_a = 35,5$  nm,  $R_q = 49,7$  nm

2:  $R_a = 8,4$  nm,  $R_q = 11,3$  nm

3:  $R_a = 31,0$  nm,  $R_q = 49,6$  nm

4:  $R_a = 22,2$  nm,  $R_q = 36,0$  nm

(b) Vzorka B15 s hrúbkou 242 nm.

Jednotlivé drsnosti pozdĺž profilov sú:

1:  $R_a = 11,8$  nm,  $R_q = 17,2$  nm

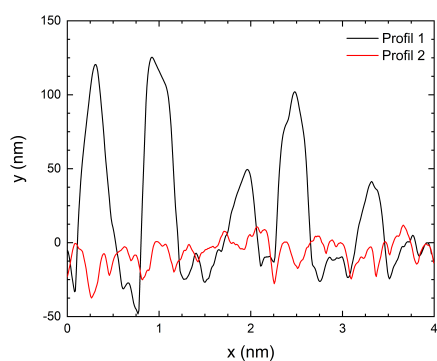
2:  $R_a = 13,0$  nm,  $R_q = 16,9$  nm

3:  $R_a = 11,1$  nm,  $R_q = 15,6$  nm

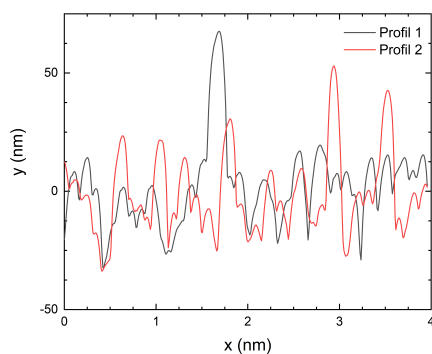
4:  $R_a = 11,2$  nm,  $R_q = 13,4$  nm

Obr. 3.15: AFM snímky s naznačenými farebne odlíšenými profilmi.



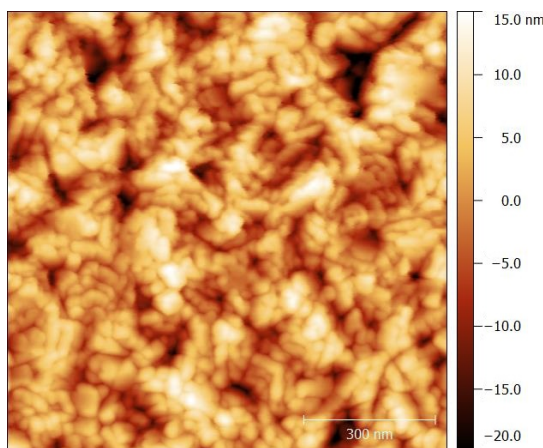


(a) Vzorka R7 (667 nm).

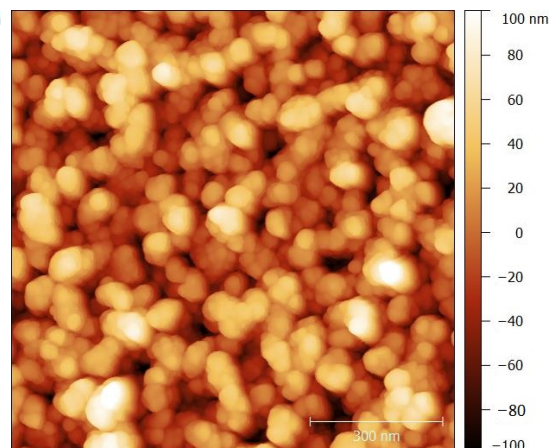


(b) Vzorka B15 (242 nm).

Obr. 3.16: Profil pozdĺž naznačených úsečiek z predošlého obrázka. Pre prehľadnosť uvádzame len 2 profily.

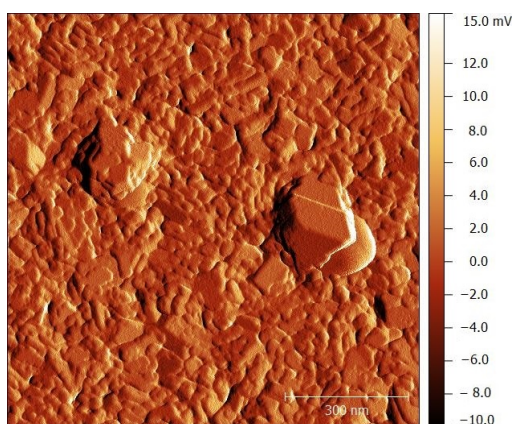


(a) Vzorka R6 s hrúbkou 360 nm.

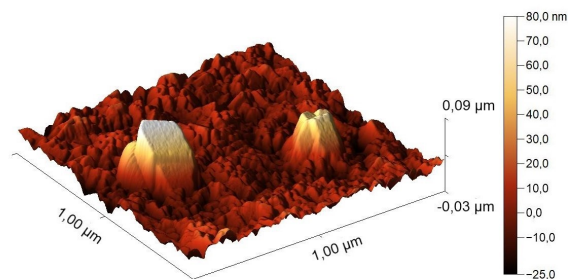


(b) Vzorka B8 s hrúbkou 350 nm.

Obr. 3.17: Detailnejšie AFM snímky o veľkosti  $1 \times 1 \mu\text{m}$  pre vrstvy o približnej hrúbke 350 nm bez prítomnosti väčších zrn.



(a) Peak Force Error snímka.



(b) 3D náhľad na rovnaké zrná.

Obr. 3.18: Detailnejšie AFM snímky o veľkosti  $1 \times 1 \mu\text{m}$  pre vzorku R6 obsahujúcu dve väčšie zrná.

## 3.4 Meranie SEM

Ako bolo spomenuté v časti 2.3 bol použitý skenovací elektrónový mikroskop spoločnosti Jeol model JSM 7200F, ktorého fotografia sa nachádza na obrázku 2.6b. Aby mikroskop pracoval stabilne, musí byť celá miestnosť udržiavaná na konštantnej teplote okolo 20 °C. Komora s elektrónovým zväzkom ako aj komora, kde sú umiestňované vzorky musí byť počas merania pod vysokým vákuom (minimálna odporúčaná úroveň vákua predstavuje  $10^{-4}$  Pa), aby nedochádzalo k interakcii elektrónového zväzku s atómami vzduchu. Pred samotným meraním bol na okraje vzoriek umiestnený malý kus vodivej pásky, ktorá zabezpečila vodivé spojenie s držiakom, aby nedochádzalo k hromadeniu elektrického náboja, ktorý by sa inak vytváral dopadom elektrónov na povrch nevodivého substrátu, čo by malo za následok vznik artefaktov na výslednej snímke. Aby sme eliminovali adsorpciu vody na stenách komory, tak býva do komory na vkladanie vzoriek privedené malé množstvo dusíka, ktoré je následne odčerpané. Meranie je možné vykonávať v režime sekundárnych elektrónov aj spätne odrazených elektrónov, pričom pre naše účely sme využívali režim sekundárnych elektrónov. Použitie napätie pri našich vzorkách bolo od 5 kV do 20 kV, pričom niektoré vzorky sa pod zväzkom pomerne rýchlo nabíjali, takže musel byť použitý menší budiaci prúd (probe current). Obraz je aj v tomto prípade spracovávaný v reálnom čase a vizualizácia sa deje prostredníctvom špecializovaného softvéru na počítači. Ovládací panel zabezpečuje dodatočné korekcie obrazu, ako sú napr. jas, kontrast, stigmátor na korekciu optických chýb, zaostrenie či zväčšenie.

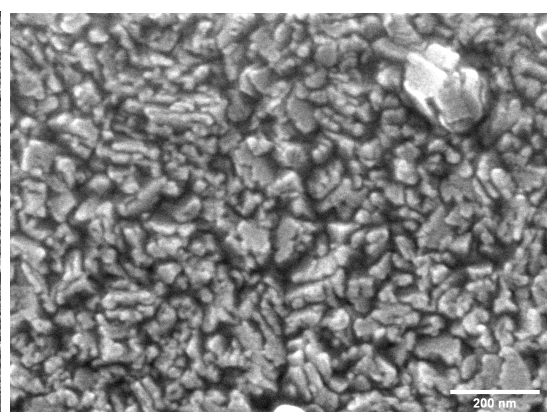
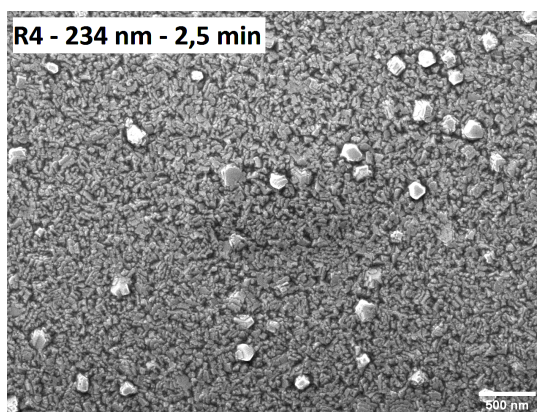
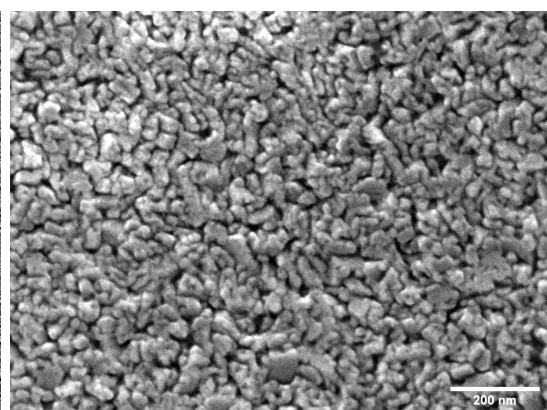
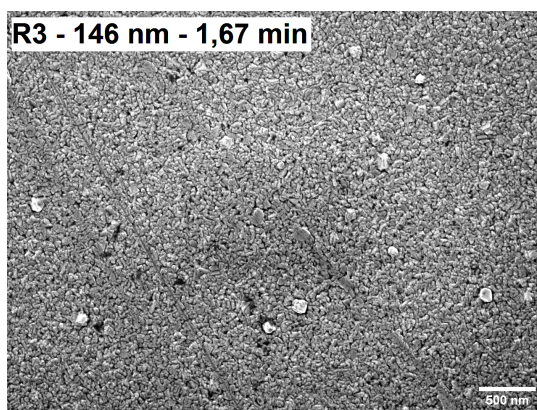
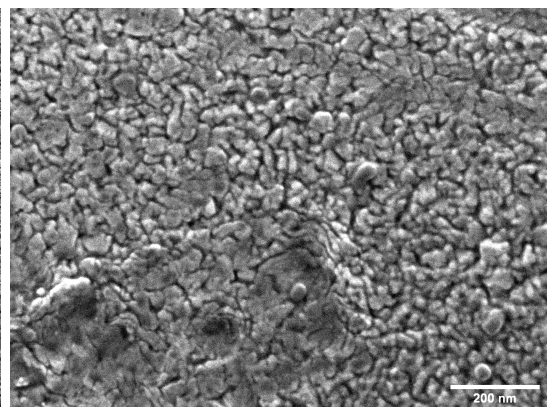
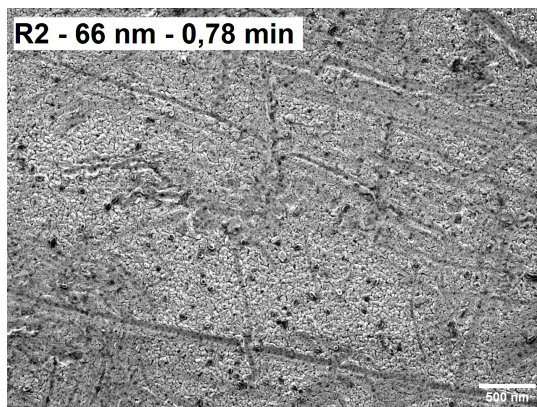
### 3.4.1 Výsledky merania SEM

Pre každú vzorku sme vykonali niekoľko meraní, z ktorých sme vybrali najlepší snímky o veľkosti  $5 \times 4 \mu\text{m}$ , aby ich bolo možné porovnať s výsledkami AFM, kde sme volili podobné zväčšenie a snímky o veľkosti  $1,2 \times 0,9 \mu\text{m}$ , ktoré detailnejšie zobrazujú textúru vrstvy (podobne ako na snímke 3.17). Snímky sa nachádzajú na obrázku 3.19 a 3.20 pre reflektívne resp. čierne vrstvy. Z dôvodu hromadenia elektrického náboja vidíme najmä v oblastiach hrán zrn svetlejšie oblasti, ktoré však pomáhajú identifikovať ich presný tvar.

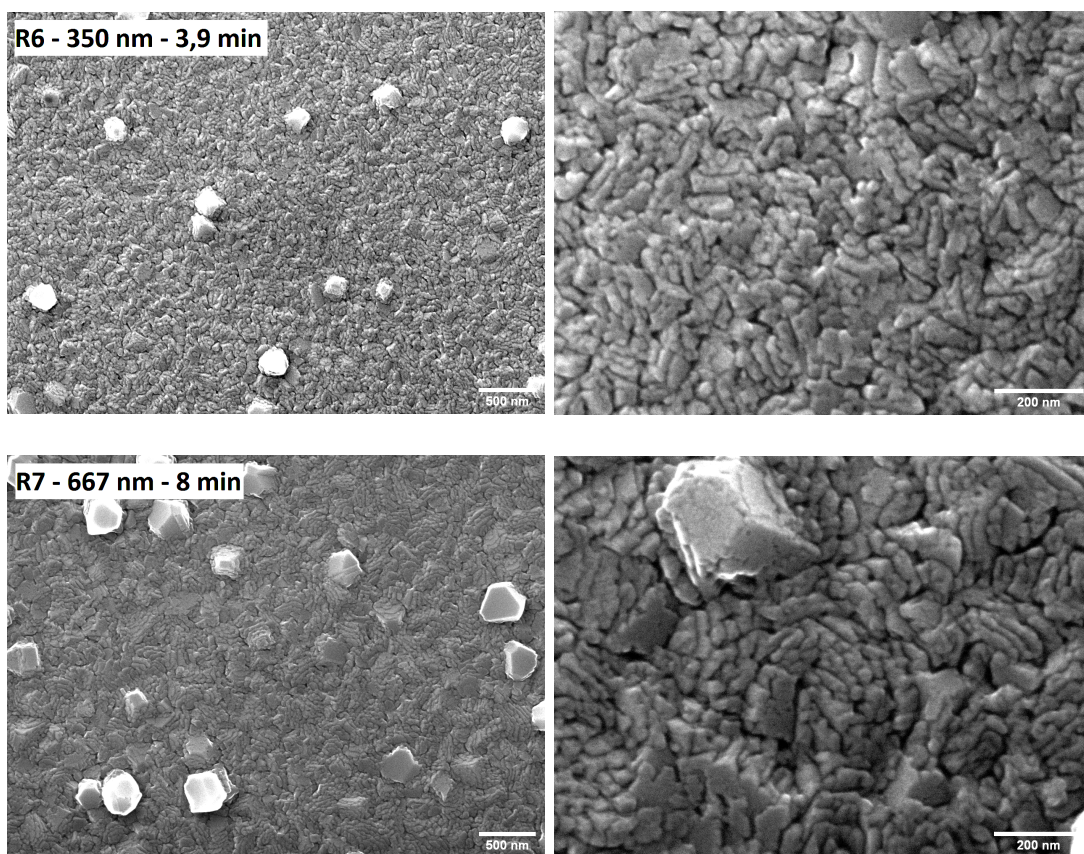
Výsledky merania ukazujú veľkú zhodu s meraniami AFM, čo potvrdzuje blízkosť týchto dvoch experimentálnych metód. Pre oba typy vzoriek je pozorovaný trend rastúcej veľkosti zrn s hrúbkou vrstiev. Vzorky reflektívneho hliníka sú tvorené dvoma skupinami zrn a to početnejšími jemnejšími a v menšej miere zastúpenými väčšími zrnami s kubickou kryštálovou štruktúrou. Opätovne vidíme, v súlade s predošlými meraniami, že vzorka B11 je amorfná vrstva s veľmi hladkým povrchom nevykazujúcim žiadne výraznejšie útvary. Avšak pre ostatné čierne vrstvy je povrch tvorený zrnami približne guľového tvaru, ktorých stredná veľkosť sa správa veľmi podobne ako na histograme na obrázku 3.14.

Narozdiel od AFM nám SEM umožňuje vykonať meranie v lome, teda aby zväzok elektrónov dopadal rovnobežne s povrchom vzorky v mieste, kde bola vzorka opatrne zlomená, aby nedošlo k poškodeniu vrstvy. Vďaka tomu môžeme získať ďalšie informácie ohľadom rozdielného rastu našich vrstiev. Na tento účel sme zlomili najhrubšie vrstvy, konkrétne vzorku R7, B8 a B16 a namerané snímky môžeme vidieť na obrázku 3.21, 3.22 a 3.23.



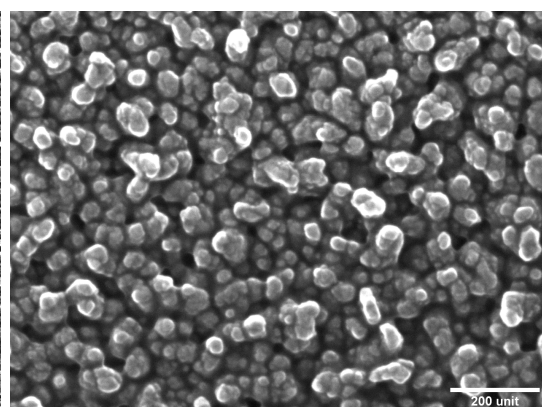
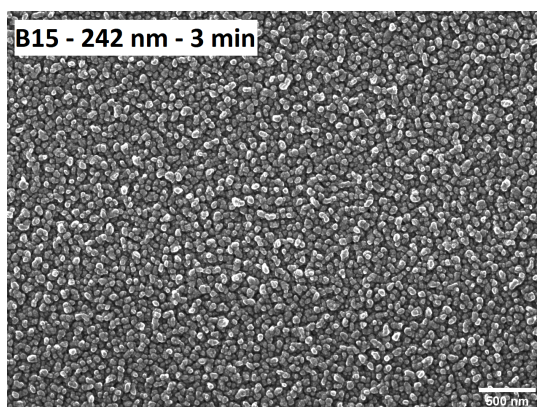
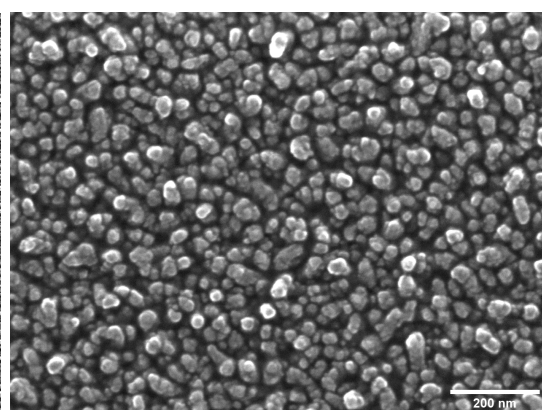
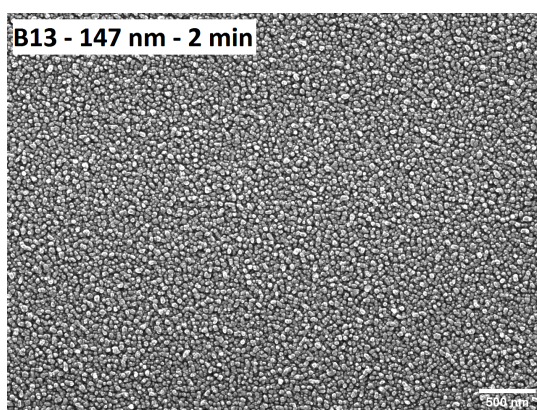
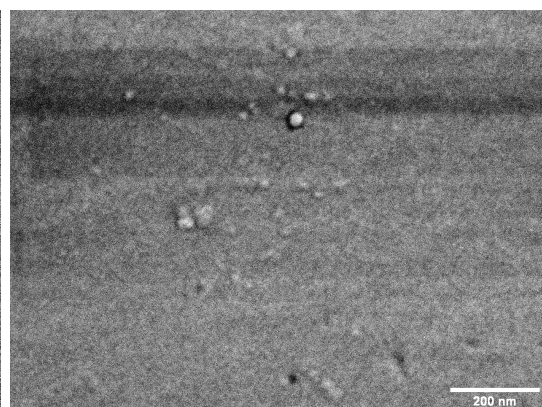
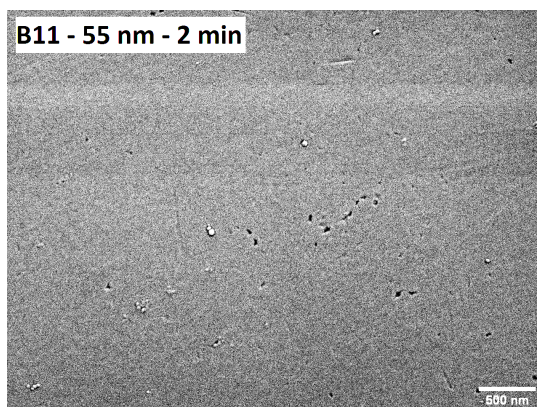




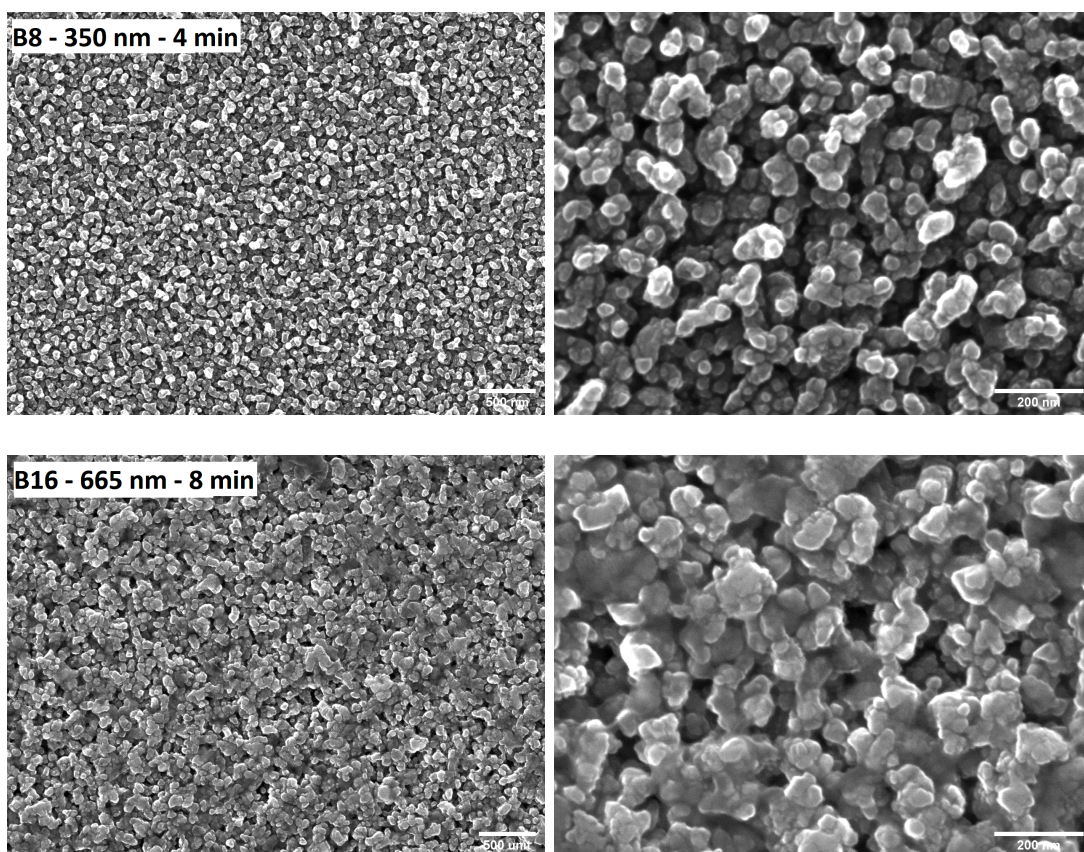


Obr. 3.19: SEM merania reflektívnych hliníkových vrstiev. Naľavo sa nachádza snímka s rozmermi  $5 \times 4 \mu\text{m}$  a napravo menšia o rozmeroch  $1,2 \times 0,9 \mu\text{m}$ , ktorá poskytuje detailnejší pohľad na textúru vrstiev bez prítomnosti väčších zŕn. Pre snímky s menším zväčšením sa nachádza v pravom hornom rohu informácia o názve vzorky, jej hrúbke a depozičnom čase pre daný riadok. Veľkosť mierky na ľavom obrázku predstavuje 500 nm a na pravom 200 nm.

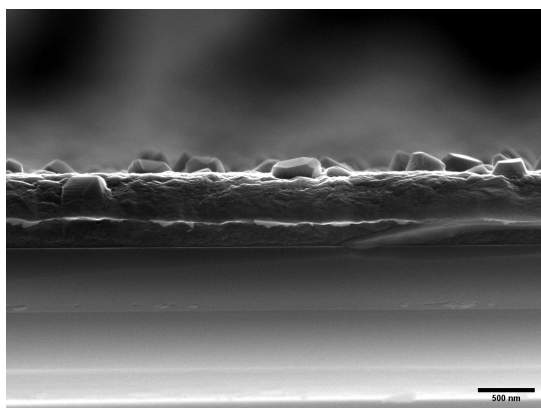




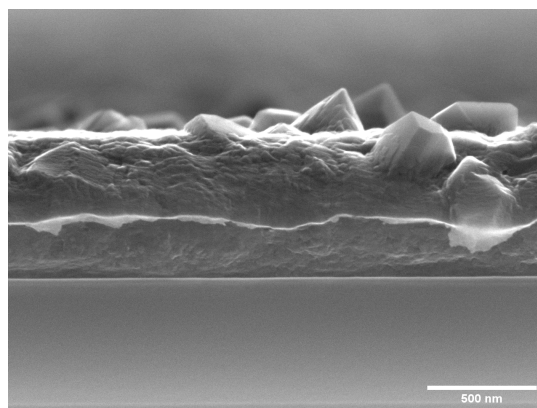




Obr. 3.20: SEM merania čiernych hliníkových vrstiev. Naľavo sa nachádza snímka s rozmermi  $5 \times 4 \mu\text{m}$  a napravo menšia o rozmeroch  $1,2 \times 0,9 \mu\text{m}$ , ktorá poskytuje detailnejší pohľad na textúru vrstiev bez prítomnosti väčších zŕn. Pre snímky s menším zväčšením sa nachádza v pravom hornom rohu informácia o názve vzorky, jej hrúbke a depozičnom čase pre daný riadok. Veľkosť mierky na ľavom obrázku predstavuje 500 nm a na pravom 200 nm.

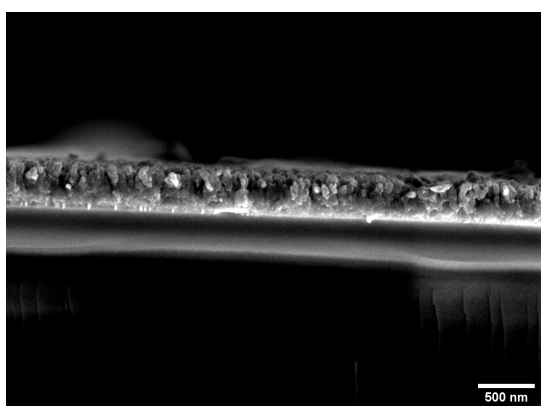


(a)  $5 \times 4 \mu\text{m}$ .

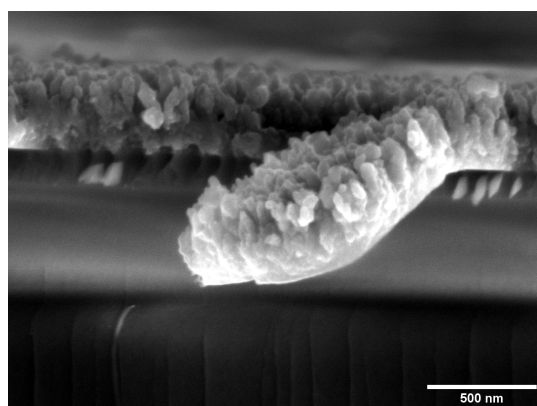


(b)  $2,4 \times 1,8 \mu\text{m}$ .

Obr. 3.21: SEM snímky vzorky R7 s hrúbkou 667 nm merané v lome.

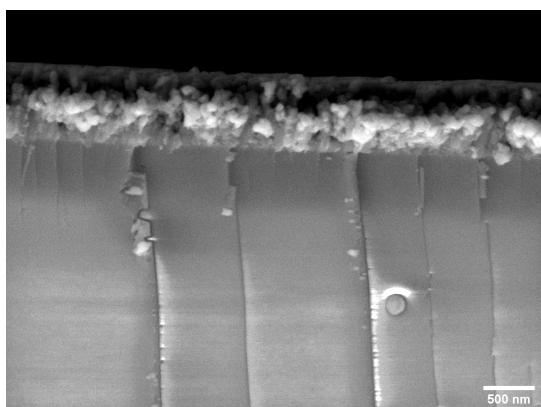


(a)  $5 \times 4 \mu\text{m}$ .

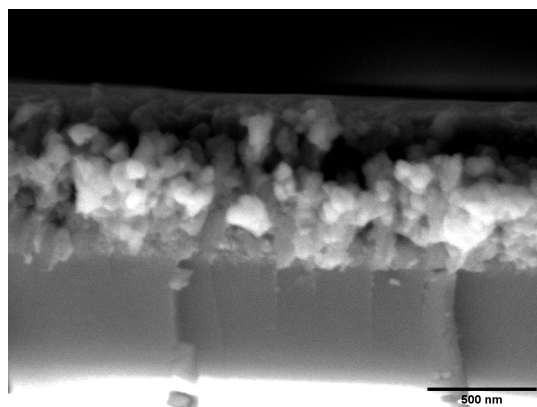


(b)  $2,4 \times 1,8 \mu\text{m}$ .

Obr. 3.22: SEM snímky vzorky B8 s hrúbkou 350 nm merané v lome.



(a)  $5 \times 4 \mu\text{m}$ .



(b)  $2,4 \times 1,8 \mu\text{m}$ .

Obr. 3.23: SEM snímky vzorky B16 s hrúbkou 665 nm merané v lome.

Snímky našich vzoriek v lome nám poskytujú lepší pohľad na tvar väčších zŕn. Ukazuje sa, že rast vrstiev reflektívneho hliníka je pomerne homogénny s väčšími zrnami na povrchu, zatiaľ čo pre čierne vrstvy má tendenciu rásť do stĺpcov s prítomnosťou menších mikropórov. Obrázok 3.22b ukazuje, že pri lámaní vrstvy majú vzorky čierneho hliníka pomerne dobrú adhéziu a sú kompaktné, čiže vrstva zostáva v kontakte so substrátom, aj keď môžeme pozorovať, že časť vrstvy prečnieva popred substrát.

Vďaka tomu, že môžeme jasne odlíšiť rozhranie medzi substrátom a našou vrstvou, vieme porovnať predtým stanovené hrúbky vrstiev pomocou profilometra s priamo pozorovanou hrúbkou vrstiev zo SEM snímok. K tomuto účelu využijeme softvér ImageJ, ktorý je vhodný na spracovávanie obrázkov s množstvom užitočných nástrojov. Nakoľko je súčasťou obrázkov aj mierka môžeme vykonať kalibráciu a následne zvoliť úsečku, ktorá definuje hrúbku našej vrstvy a odčítať príslušnú hodnotu. Aby sme eliminovali vplyv spôsobený lokálnymi odlišnosťami v hrúbke, zvolili sme niekoľko miest, v ktorých sme merali a výslednú hrúbku sme určili ako strednú hodnotu danú aritmetickým priemerom. Výsledné porovnanie sme zhrnuli v tabuľke 3.4. Vidíme, že pre reflektívny hliník sme obdržali zhodu s predošlými meraniami. Hrúbka čiernych vrstiev prostredníctvom SEM sa javí väčšia. Tieto nezrovnalosti sú spôsobené dvoma skutočnosťami. Za prvé meria profilometer hrúbku ako rozdiel výšok medzi substrátom a vrstvou v blízkosti okraja substrátu. Naproti tomu SEM umožňuje získať hrúbku vrstiev v ľubovoľnom mieste, kde sa dá očakávať, že vrstvy môžu byť v týchto miestach máličko hrubšie. Za druhé je výška získaná profilometrom udávaná pozdĺž jedného konkrétneho profilu, zatiaľ čo pri priamom pohľade na 2D snímok vrstvy máme za sebou umiestnených hneď niekoľko takýchto „profilov“, takže nám meranie ovplyvňujú aj povrchové útvary z pozadia, čo prirodzene navyšuje zmeranú výšku vrstvy.

Vzorka	SP $h$ [nm]	SEM $h$ [nm]
R7	667(12)	650(15)
B8	350(9)	390(15)
B16	665(10)	725(20)

Tabuľka 3.4: Porovnanie hrúbky vrstiev získanej pomocou merania profilometrom a z SEM snímok v lome.

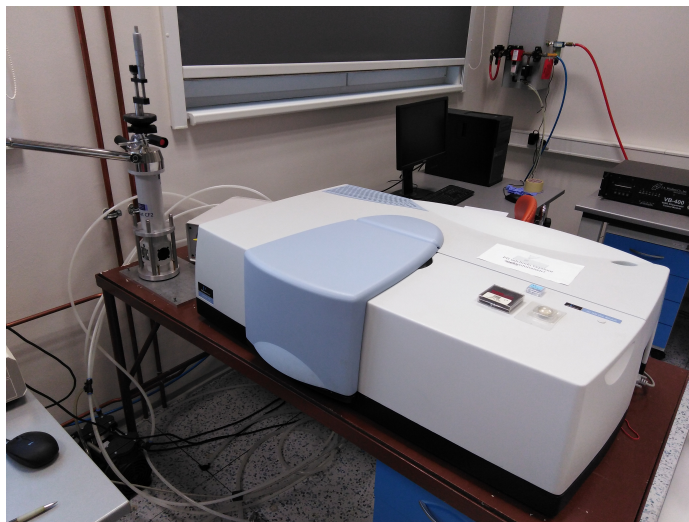
Ale ako môžeme vidieť, tak dokážeme získať odhad v hrúbke vrstvy s menšou presnosťou ako v prípade SP. Väčšia chyba merania je spôsobená niekoľkými skutočnosťami. Za prvé je to kvalita samotnej snímky, pretože pri menšom rozlíšení môže byť komplikované jednoznačne rozlíšiť hranicu medzi vrstvou a substrátom. Rovnako nemusí byť úplne jasné, kde sa nachádza povrch vrstvy, pretože vzorka môže byť natočená takým spôsobom, že pri analýze môžu byť označované už zrná nachádzajúce sa v pozadí. Ďalej je výsledok ovplyvnený kvalitou vykonanej kalibrácie z mierky snímky. Pokiaľ užívateľ neoznačí mierku dostatočne presne, môže sa dopustiť chyby v rozsahu niekoľko percent, pričom tento efekt je výraznejší pre hrubšie vrstvy. Chyba ľudského faktora daná subjektivitou je tiež aj v schopnosti rozlíšiť, či vedená úsečka je kolmá na rozhranie a kopíruje smer rastu vrstvy. Ďalšou nevýhodou v určovaní hrúbky týmto spôsobom je pomerne vysoká časová



náročnosť na jedno meranie, trvalé poškodenie vyrobených vzoriek, náročnejšia obsluha, ako aj vysoká cena elektrónového mikroskopu oproti profilometru.

### 3.5 Meranie optických vlastností

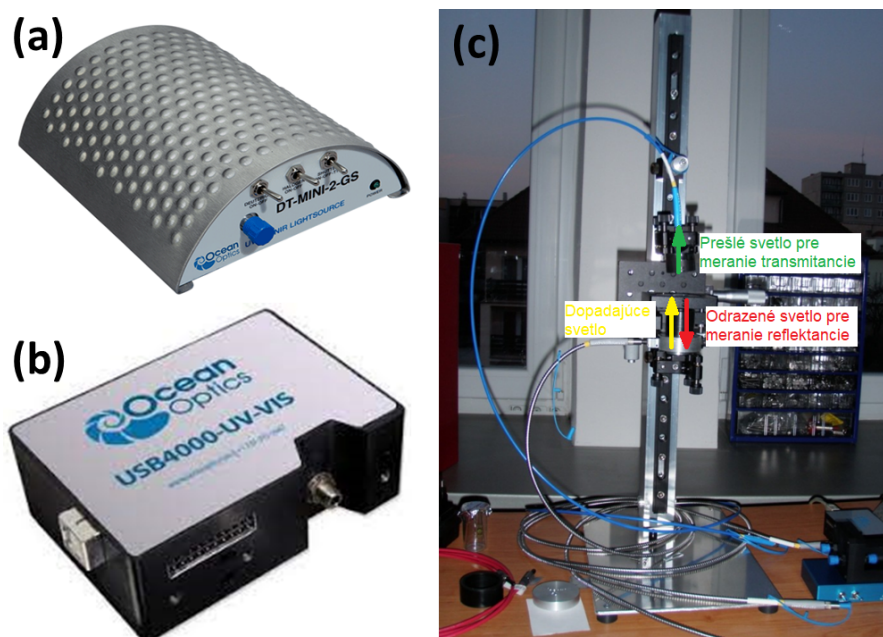
Optické vlastnosti boli zmerané pomocou dvoch prístrojov, ktoré sa líšia spôsobom, akým sa spektrum vytvára a získané výsledky v závere tejto sekcie porovnáme. V prvom prípade bolo meranie reflektancie vykonané absolútne a v druhom relatívne vzhľadom k hliníkovému zrkadlu od spoločnosti Thorlabs.



Obr. 3.24: Fotografia prístroja PerkinElmer Lambda 1050 umiestneného v laboratóriu na absolútne meranie reflektancie prostredníctvom prístroja s monochromátorom pred vzorkou.

#### 3.5.1 Spektrofotometria a postup merania

Prvým prístrojom je spektrofotometer Lambda 1050 UV/VIS/NIR od spoločnosti PerkinElmer (fotografia sa nachádza na obrázku 3.24), ktorý dokáže merať spektrá v rozsahu od 190 až do 3200 nm. Tento prístroj disponuje dvoma lampami - deutériovou, ktorá vytvára spojité spektrum v ultrafialovej (UV) oblasti a volfrámovou, ktorá sa používa vo viditeľnej (VIS) a blízkej infračervenej (NIR) oblasti. Pokiaľ intenzita svetla z volfrámovej lampy poklesne pod intenzitu deutériovej lampy, dôjde k zmene zdroja svetla, ktorú sme nastavili na 320 nm. Prístroj obsahuje monochromátor v usporiadaní pred vzorkou. Zmena monochromátoru je nastavená pri vlnovej dĺžke 890 nm. Ďalej zväzok prechádza sériou štrbín a filtrov, ktoré ho upravujú až nakoniec dopadá na našu vzorku. Do prístroja je možné nainštalovať dva moduly - modul na meranie reflektancie resp. transmitancie, ktoré využívajú 3 rôzne detektory. Prvým je PbS detektor, ktorý je citlivý na vlnové dĺžky v infračervenej oblasti, konkrétne pre rozsah od 3200 do 1800 nm. Pre menšie vlnové dĺžky prístroj automaticky prepne na InGaAs detektor, ktorý pracuje do 860 nm. Pre merania najkratších vlnových dĺžok v intervale od 860 do 190 nm spektrofotometer využíva fotonásobič. My sme merali absolútnu reflektanciu podľa rovnice (2.20) pomocou reflektívneho modulu.



Obr. 3.25: Relatívne meranie reflektancie prostredníctvom prístroja s monochromátorom pred vzorkou.

- (a) - Zdroj svetla Ocean Optics DT-MINI-2-GS.
- (b) - Ocean Optics USB 4000-UV-VIS spektrofotometer.
- (c) - Celá aparatúra na meranie umiestnená v laboratóriu.

Výsledné spektrum bolo zobrazované v reálnom čase prostredníctvom počítača využitím špecializovaného softvéru UV WinLab, ktorý je vytvorený rovnako od spoločnosti PerkinElmer, aby bol kompatibilný s našim spektrofotometrom.

Druhým použitým prístrojom bola aparatúra na spektrofotometrické merania (viď. obrázok 3.25), tvorená zdrojom svetla Ocean Optics DT-MINI-2-GS obsahujúcim deutériovou a halogénovú lampu. Svetlo generované týmito lampami je následne optickým káblom vedené do kolimátoru, ktorý vytvára rovnobežný úzky zväzok dopadajúci kolmo na vzorku. Odrazené svetlo od povrchu vrstvy je zbierané v ďalšom kolimátore a vedené do spektrofotometru Ocean Optics USB 4000-UV-VIS, ktorý za pomoci difrakčnej mriežky rozdelí svetlo na jednotlivé vlnové dĺžky a intenzita pre každú z nich je zaznamenaná lineárnym detektorom. Tento spektrofotometer zaznamenáva relatívnu reflektanciu voči referenčnému hliníkovému zrkadlu.

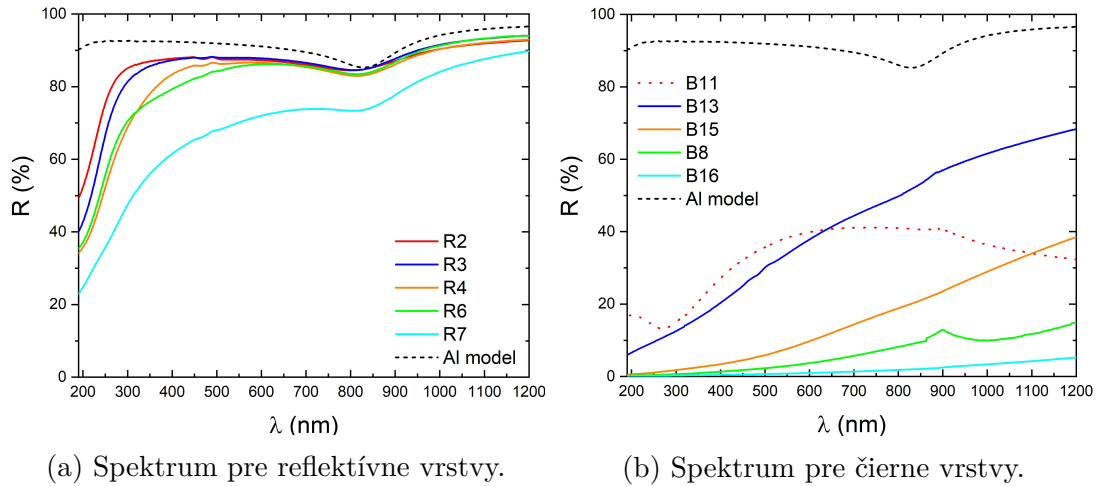
Získané spektrum je opäť zobrazené na monitore počítača využitím programu SpectraSuite rovnako od spoločnosti Ocean Optics. Na začiatku je potrebné odmerať tzv. light resp. dark spektrum bez prítomnosti vzorky. Light spektrum nám definuje referenčnú intenzitu svetla. Nakoľko CCD detektor disponuje určitou maximálnou hodnotou intenzity akú dokáže zaznamenať, je nutné, aby spektrum túto hodnotu pre žiadnu vlnovú dĺžku neprekročilo. Dark spektrum naopak definuje minimálnu hodnotu intenzity a je merané s vypnutou lampou, aby sme dokázali odčítať hodnotu šumu, ktorý je tvorený ostatnými zdrojmi v miestnosti. Aby sme tento šum eliminovali sa vzorka nachádza v puzdre, ktoré tieni parazitné svetlo. Meranie je tu značne rýchlejšie ako v prípade spektrofotometru PerkinElmer a program ďalej umožňuje nastaviť integračný čas, ktorý sa spravidla volí v stovkách milisekúnd.

### 3.5.2 Výsledky merania reflektancie

Začnime výsledkami získanými pomocou merania absolútnej reflektancie. Pre všetky naše vzorky boli zmerané spektrá najmä vo VIS a NIR oblasti v rozsahu 190 až 1200 nm. Výsledky pre reflektívne resp. čierne hliníkové vrstvy sú zhrnuté na obrázku 3.26. Súčasťou týchto grafov sú aj teoretické závislosti, ktoré sme modelovali pomocou dostupných tabelovaných hodnôt pre index lomu a absorbný koeficient hliníku podľa vzorcov (2.17), (2.18) a (2.15).

Ako môžeme vidieť už z výzoru našich vzoriek z obrázka 3.2, tak reflektívne vzorky odrážajú viac viditeľného svetla a čierne vzorky nie sú dokonale „čierne“, ale postupne tmavnú s rastúcou hrúbkou vrstvy. V prvom rade si všimneme, že aj na základe našich výsledkov, reflektívne hliníkové vrstvy vykazujú oveľa väčšiu spekulárnu odrazivosť, čo má za dôsledok ich zrkadlu podobný povrch. Reflektancia týchto vzoriek sa pohybuje vo VIS oblasti na úrovni zhruba 80-85 %, avšak v UV oblasti pozorujeme výrazný pokles v reflektivite týchto vzoriek. Toto môže byť dôsledok prítomnosti tenkej oxidovej vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na povrchu vrstvy, pretože o hliníku je známe, že sa na jeho povrchu vždy vytvára pasivačná oxidová vrstva o hrúbke niekoľko nm. Modely ukazujú, že prítomnosť oxidu môže byť zodpovedná za pokles práve pre kratšie vlnové dĺžky [10][52]. Ďalej si všimnime, že reflektancia našich vzoriek kvalitatívne kopíruje teoretický model. Predovšetkým je tu zaznamenané menšie lokálne minimum pre vlnové dĺžky  $\lambda \approx 820$  nm, ktoré je spôsobené nízko-energetickými prechodmi v okolí bodu W a  $\Sigma$  v pásovej štruktúre hliníka [53]. Reflektivita vzoriek je nižšia ako očakávaná hodnota. Toto si môžeme vysvetliť práve drsnosťou našich vzoriek alebo tým, že vzorky mohli byť nejakým spôsobom opotrebované alebo mohli obsahovať menšie škrabance či nečistoty, ktoré môžu byť zodpovedné za nižšiu reflektivitu vzoriek.

Porovnanie výsledkov reflektívnych vrstiev s čiernymi ukazuje, že aj napriek tomu, že majú reflektívne aj čierne hliníkové vrstvy podobnú drsnosť, čierne vrstvy majú ďaleko menšiu odrazivosť. To znova svedčí o tom, že rozhodujúcim kritériom na výsledné optické vlastnosti vrstiev nie je drsnosť, ale samotná morfológia vrstiev a s ňou spojená mikro- a nanoporozita. Ako bolo spomenuté, vzorka B11 vykazuje odlišnú povrchovú štruktúru v dôsledku rozdielnych depozičných podmienok, takže sme ju na obrázku naznačili prerušovanou čiarou a jej reflektivita sa odlišuje od ostatných vzoriek. V prípade vzorky B8 sa nachádza na grafe neočakávané maximum na okolí 900 nm, spôsobené chybou merania pri zmene lampy v kombinácii s nízkou odrazivosťou vrstvy. Avšak očakávame, že charakter spektra by mal aj pre vlnové dĺžky od 900 do 1200 nm byť podobný ostatným vzorkám. Opäť je nesporne badateľný efekt poklesu reflektancie s hrúbkou vrstiev. Priemerná reflektancia pre najhrubšiu vzorku B16 dosahuje len 1 %. Reflektivita vzoriek naznačuje rastúci charakter s vlnovou dĺžkou, odlišný od reflektívnych vzoriek a teoretického modelu, pretože nie je pozorované spomínané lokálne minimum intenzity odrazeného žiarenia. Napríklad pre okolie 900 nm je asi 5 až 10-krát väčšia reflektancia ako pre vlnové dĺžky z okolia 300 nm. Podobný efekt bol pozorovaný aj v experimente, v ktorom boli vrstvy čierneho hliníka pripravené pomocou vákuového naparovania pri meraní difúznej reflektancie pomocou integračnej gule [54]. Z hľadiska praktického využitia týchto vrstiev by bolo ideálne, ak by bola reflektivita čo najnižšia a výrazne sa nemenila v širokom rozsahu vlnových dĺžok. Rastúci trend reflektancie s dlhšími vlnovými dĺžkami možno očakávať aj ďalej v IR oblasti.



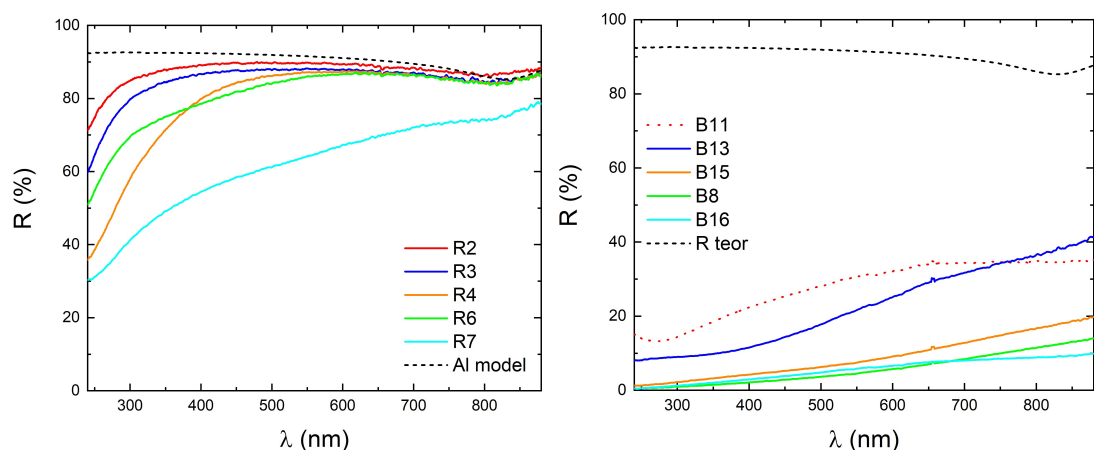
Obr. 3.26: Výsledné spektrá získané pomocou spektrofotometra od PerkinElmer v UV/VIS/NIR oblasti.

Pristúpme teraz k vyhodnoteniu výsledkov získaných pomocou relatívneho merania reflektancie. Pre tieto merania sme zvolili ako štandard hliníkové zrkadlo, ktorého referenčné spektrum bolo vopred dobre známe, pretože bolo zmerané absolútnou metódou spektrofotometrom od PerkinElmer. Na samotnom začiatku sme zmerali spektrum použitej halogénovej lampy a zistili sme, že intenzita svetla klesá na okolí najkratších vlnových dĺžok v UV oblasti a takisto aj pre väčšie vlnové dĺžky na začiatku NIR oblasti. Pri meraní spektrálnej intenzity v závislosti na vlnovej dĺžke je namerané spektrum dané histogramom intenzít. Výška binu histogramu je priamo úmerná počtu detekovaných fotónov danej vlnovej dĺžky, pričom pravdepodobnosť, že nameriame v istom časovom intervale práve  $k$  udalostí, je daná Poissonovým rozdelením:

$$P(k) = \frac{\mu^k}{k!} e^{-\mu} \quad (3.3)$$

kde  $\mu$  má význam strednej hodnoty. Štandardná odchýlka tohto rozdelenia je  $\sigma = \sqrt{\mu}$ . Preto sme sa pri vyhodnocovaní našich spektier rozhodli vynechať oblasť vlnových dĺžok, kde je intenzita lampy najmenšia resp. kde pomer štandardnej odchýlky a meranej hodnoty presahuje 1 %. Kvôli tomu sú naše spektrá zobrazené len pre oblasť vlnových dĺžok od 240 do 880 nm.

Výsledné spektrá našich vzoriek sa nachádzajú na obrázku 3.27. Narozdiel od predošlého merania tu nebolo nutné vykonať korekcie spôsobené výmenou monochromátoru či lampy prístroja. Namerané údaje naznačujú, že reflektivita vrstiev klesá s rastúcou hrúbkou vrstvy, avšak pre vlnové dĺžky prislúchajúce UV oblasti je vzorka R6, podobne ako predtým, reflektívnejšia ako tenšia vzorka R4. Pozorujeme, že kvalitatívne sa priebeh reflektancie pre oba typy vrstiev zhoduje s meraniami získanými predošlým spektrofotometrom, čo potvrdzuje, že naše prístroje napriek odlišnému spôsobu zaznamenávania výsledného spektra poskytujú rovnakú informáciu o vzorkách. Z toho dôvodu sme v tabuľke 3.5 vypočítali priemernú reflektanciu v intervale vlnových dĺžok od 240-880 nm pre oba prístroje. Pre reflektívne vzorky dostávame zhodu medzi oboma metódami. Avšak pre čierne vrstvy vidíme, že aparátúra od Ocean Optics má tendenciu znižovať



(a) Spektrum pre reflektívne vrstvy.

(b) Spektrum pre čierne vrstvy.

Obr. 3.27: Výsledné spektrá získané pomocou spektrofotometra od Ocean Optics v širšej VIS oblasti.

Vzorka	$h$ [nm]	PerkinElmer $R$ [%]	Ocean Optics $R$ [%]
R2	66(1)	86,0	87,6
R3	146(3)	85,3	85,1
R4	234(4)	81,6	80,1
R6	360(3)	81,0	81,4
R7	667(12)	65,8	62,6
B11	55(3)	33,3	28,3
B13	147(8)	33,1	23,4
B15	242(4)	9,5	9,3
B8	350(9)	3,9	6,0
B16	665(10)	1,0	5,7

Tabuľka 3.5: Priemerné namerané hodnoty reflektancie vzoriek reflektívneho a čierneho hliníka v rozsahu vlnových dĺžok 240-880 nm pomocou prístroja PerkinElmer a aparatury od spoločnosti Ocean Optics.

reflektanciu pre najtenšie vrstvy B11 a B13 a naopak ukazuje vyššie hodnoty pre najhrubšie vrstvy B8 a B16. Toto si vysvetľujeme použitím zrkadla pre relatívne meranie a tým, pri aparatúre od Ocean Optics je prístroj menej citlivý pre veľmi malé intenzity blížiac sa úrovni šumu. Nie je pozorovaný nárast v intenzite pre väčšie vlnové dĺžky, čo indikuje, že v hliníkových tenkých vrstvách nedochádza pri dopade elektromagnetického žiarenia v našom rozsahu vlnových dĺžok k fluorescencii.

Porovnanie nameraných výsledkov s inými experimentami je náročné, pretože sa odlišujú spôsobom prípravy, použitými substrátmi alebo často nie sú prezentované v porovnateľnej miere. Napriek tomu nami nameraná reflektancia pre čierne vrstvy je podobná ako v prípade [11] alebo [16], kde takisto pozorujeme rastúci trend s vlnovou dĺžkou a hodnoty reflektancie na úrovni jednotiek percent. V prípade použitia niekoľkých vrstiev je možné dosiahnuť reflektancie iba 0,7 % pre viditeľnú časť spektra [55]. V našom prípade bola pozorovaná zostupná závislosť reflektancie s rastúcou hrúbkou. Ukazuje sa, že v niektorých prípadoch môže

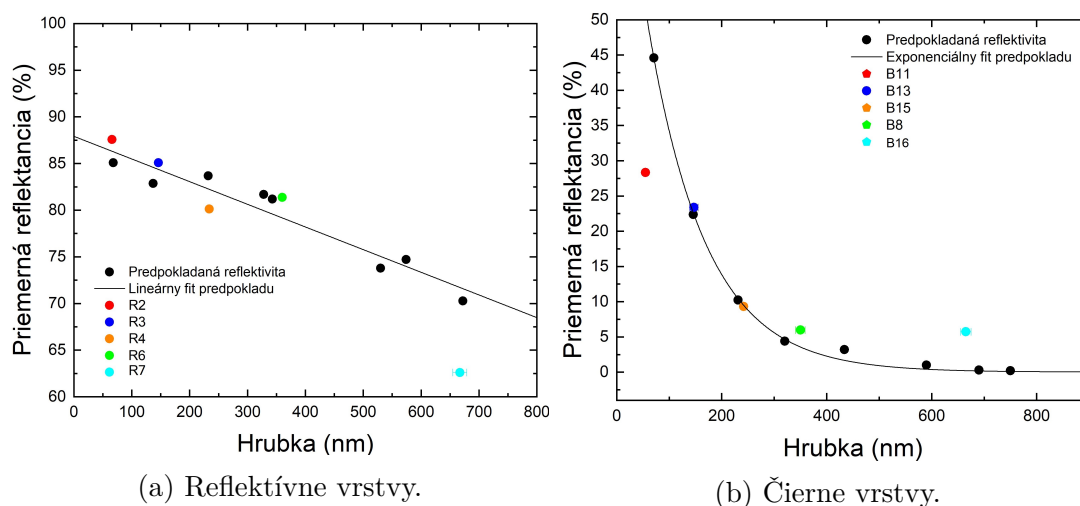
byť táto závislosť i opačná [56] alebo nemusí vôbec sledovať tento trend [57]. Ako najvhodnejšie sa javí porovnanie našich výsledkov s podobnými meraniami vykonanými v [58]. Autor vo svojej práci meria reflektanciu pre vzorky reflektívneho a čierneho hliníka pripravené v rovnakej komore, s rovnakými depozičnými podmienkami a vyhodnocuje ich tým istým spektrofotometrom ako my (Ocean Optics). Niektoré zo zmeraných vzoriek dokonca patrili rovnakej depozičii, no nakoľko sa počas depozičie umiestňujú do komory najčastejšie až 4 substráty je možné, že konkrétna vzorka nemusela byť rovnaká s našimi a sú tu drobné odchýlky od nameranej hrúbky vrstvy, i keď tieto vrstvy by mali byť v ideálnom prípade úplne identické. Graficky sme porovnanie nami nameraných údajov s autorovými znázornili na obrázku 3.28.

Výsledky meraní z poskytnutých dát ukazujú, že priemerná reflektancia vrstiev reflektívneho hliníka klesá s hrúbkou vrstvy približne lineárne (viď. obrázok 3.28a) a pre čierne hliníkové vrstvy pozorujeme exponenciálny pokles (viď. obrázok 3.28b), teda pokles reflektancie je výrazný pre tenšie vzorky a postupne sa spomaľuje pre hrubšie vrstvy. Všimnime si, že pre vzorky reflektívneho hliníka dostávame podobnú závislosť, výraznejšie sa od predpokladaných hodnôt odlišuje len najhrubšia vzorka R7. Pre čierne vrstvy dostávame dobrú zhodu s predpokladom pre vzorky B13 a B15. Reflektancia vzoriek B8 a B16 je mierne vyššia ako očakávaná hodnota a nie je žiadnym prekvapením, že vzorka B11 sa nezhoduje s predpokladanou závislosťou, kvôli už predtým diskutovaným dôvodom. Vzniknuté rozdiely si vysvetľujeme možnosťou degradácie kvality vzoriek spôsobené ich manipuláciou (vyberanie a umiestňovanie do držiaku), opakovaným meraním pri ostatných metódach (SP, AFM, SEM, XRD) a s odstupom času, pretože na tieto zmeny sú výsledky optických meraní obzvlášť citlivé. Vzorky totiž mohli obsahovať drobné ryhy a škrabance, ktoré najmä v prípade reflektívnej vzorky R7 prispeli k zníženiu reflektancie. Napriek tomu sú naše výsledky v porovnaní s uvedenou prácou veľmi podobné.

Je tu niekoľko okolností, ktoré zhoršujú optické vlastnosti našich vzoriek a naše výsledky sú nimi výrazne ovplyvnené. V prvom rade je to spôsobené nestabilitou pri depozičii, kedy sa množstvo privedeného dusíku mohlo líšiť od zobrazovanej hodnoty prístrojom (možný dôsledok odlišného správania sa vzorky B11) a takisto prítomnosťou zvyškového plynu, ktoré sa nedokázalo odčerpať vývevou. Ďalší možný, avšak v našom prípade menej výrazný vplyv zodpovedný za tieto nezrovnalosti, môže byť znečistenie samotných vrstiev pri ich manipulácii a tak vzniká neistota ohľadom čistoty našich vzoriek, ktoré môžu obsahovať okrem dusíka, kyslíka aj iné prímеси, ktoré vo výsledku nemajú zásadný vplyv na štruktúru vrstiev, no ovplyvňujú výrazne ich optické vlastnosti.

Na záver uvedieme ako poznámku, že sme sa pokúsili zmerať aj transmitanciu našich vzoriek. Pochopiteľne vzhľadom k dostatočne veľkej hrúbke našich kovových vrstiev bola zmeraná transmitancia príliš malá a teda je výrazne ovplyvnená hodnotou šumu, čo nám vytvára nepresnosť v jej určení. Preto môžeme konštatovať, že naše tenké hliníkové vrstvy o hrúbkach väčších ako zhruba 50 nm nie sú transparentné.





Obr. 3.28: Nameraná závislosť priemernej reflektancie na hrúbke vrstiev a porovnanie s experimentálnymi výsledkami z [58], ktoré označujeme ako predpokladané hodnoty. Nami namerané reflektancie sú farebne odlíšené.

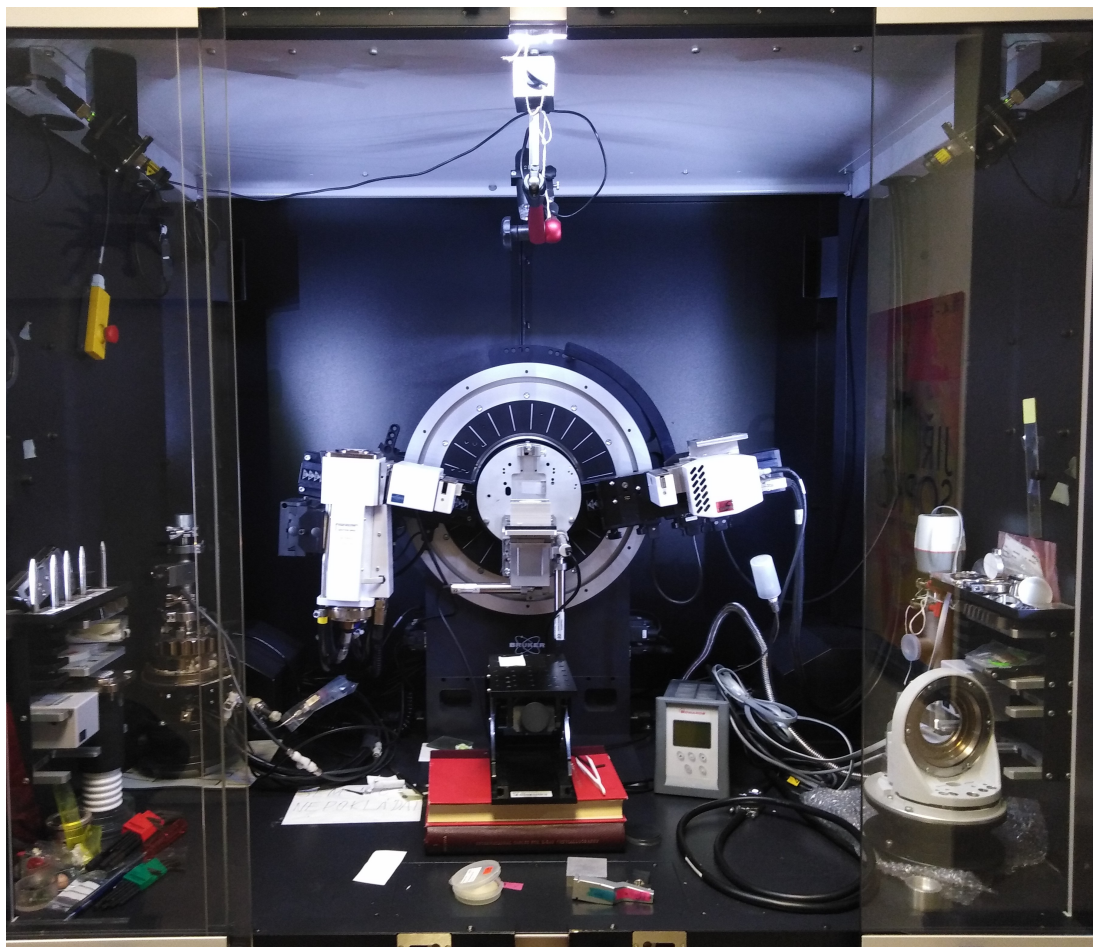
## 3.6 Meranie XRD

Štruktúrne vlastnosti našich vzoriek boli skúmané prostredníctvom XRD merania prístrojom D8 Discover od spoločnosti Bruker, ktorého fotografia sa nachádza na obrázku 3.29. Meranie prebiehalo v BB usporiadaní v  $\theta$ - $2\theta$  režime v rozsahu uhlov od 30 do 90 stupňov pre  $K_{\alpha}$  čiaru medenej anódy v móde tzv. divergentného zväzku. Zvolený bol dlhý sken s krokom po 3 s, krok v uhle zhruba  $0,04^{\circ}$ . Meranie jednej vzorky pomocou tohto prístroja trvalo 1,5 h.

### 3.6.1 Výsledky merania XRD

Zmerané difraktogramy pre reflektívne resp. čierne vzorky sa nachádzajú na obrázku 3.30 resp. 3.31. Aby sme mohli jednotlivé profily vzájomne porovnať, posunuli sme ich v zvislom smere o konštantnú hodnotu intenzity, pričom intenzita na vertikálnej osi je v arbitrárnych jednotkách (a.u.) škálovaná lineárne. Okrem pozadia môžeme pozorovať nárast intenzity pre menšie uhly, ktoré je spôsobené substrátom z amorfneho taveného kremeňa, v dôsledku prítomnosti širokého píku s maximom typicky okolo  $22^{\circ}$ . Pre oba typy vrstiev pozorujeme difraktogram zodpovedajúci fcc kryštalickej štruktúre čistého hliníku. Vertikálne čiary prechádzajúce difrakčnými maximami označujú difrakčné roviny prislúchajúce Millerovým indexom hkl.

Difrakčné maximá sú jasne rozoznateľné pre najhrubšie vzorky a ich intenzita postupne klesá s klesajúcou hrúbkou. Pre najtenšie vzorky oboch typov vrstiev sú už difrakčné maximá ťažšie rozoznateľné. Narážame tu totiž na limit pre veľmi tenké vrstvy (s hrúbkou menšou ako 100 nm) spôsobený nízkou intenzitou signálu v kombinácii s veľmi malými zrnami. Šírka jednotlivých píkov rastie pre menšie zrná a nakoľko by mala zostať plošná intenzita píkov konštantná, musí nutne klesať výška pík. Neboli pozorované iné ako difrakčné maximá prislúchajúce hliníku, čo znamená, že tu neboli prítomné žiadne ďalšie kryštalické fázy. Avšak ako už naznačujú výsledky optických meraní, nemožno vylúčiť prítomnosť oxidov

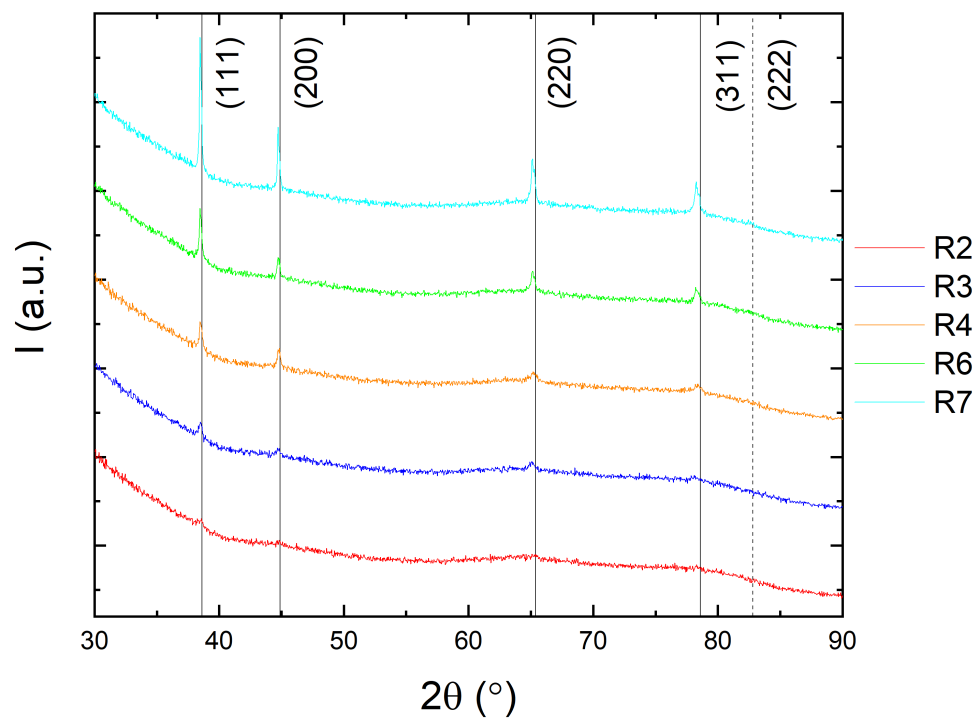


Obr. 3.29: Fotografia prístroja Bruker D8 Discover pre meranie XRD. Rtg. lampa, nachádzajúca sa na ľavom, sa pohybuje symetricky spolu s detektorom, nachádzajúcim sa napravo, po obvodu kruhu v strede fotografie. Pred ním sa nachádza goniometer, na ktorom je umiestnená vzorka.

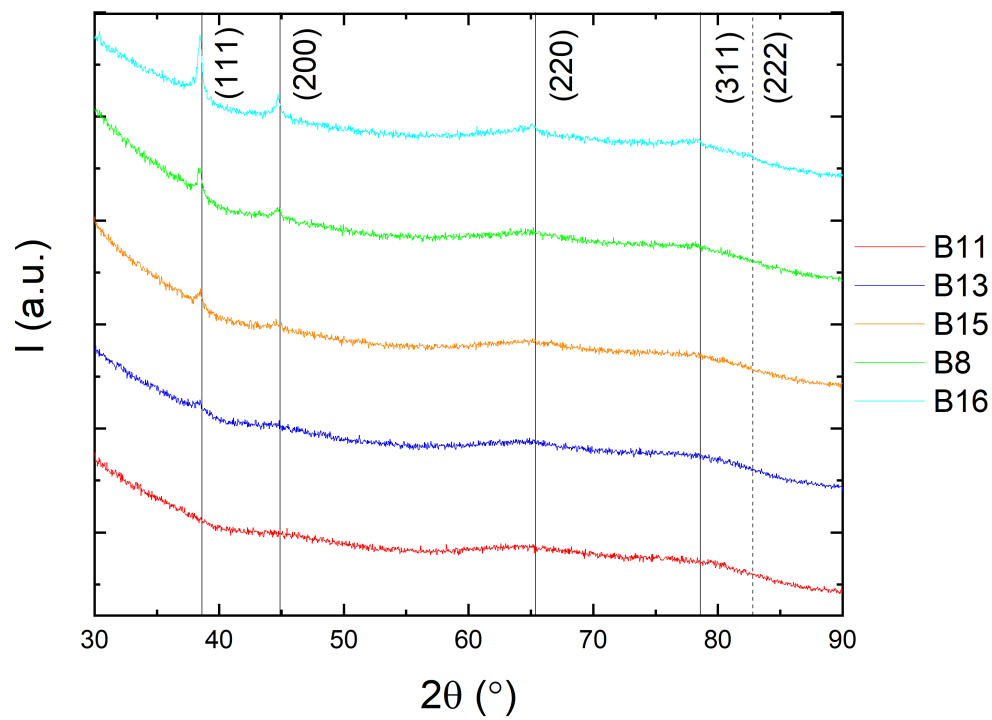
( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) na povrchu vrstiev a nitridov hliníka v čiernych vrstvách. Analýza EDX by umožňovala jednoznačne preukázať prítomnosť týchto zlúčenín podobne ako v [10][14], kde bolo pozorované zastúpenie kyslíka a dusíka na úrovni jednotiek percent pre reflektívne vrstvy a dokonca približne 15 % pre čierne vrstvy pre oba spomenuté prvky. Dôvod, prečo nepozorujeme tieto prvky na difraktogramoch môže byť taký, že tieto zlúčeniny nie sú kryštalické a tým pádom nedifraktujú rtg. žiarenie alebo je ich zastúpenie vzhľadom k celkovému objemu vrstvy malé a ich signál je príliš slabý, aby sme pozorovali difrakciu.

Výsledky nameraných dát je možné spracovať dvoma spôsobmi, ako bolo už spomenuté v časti 2.5. Začnime s výsledkami, ktoré vieme získať fitovaním jednotlivých píkov samostatne. Spracovanie údajov sme vykonávali prostredníctvom programu WinPLOTR, ktorý slúži na zobrazovanie difraktogramov a analýzu dát z XRD meraní. Výhodou tohto programu oproti klasickým programom schopným vykonávať analýzu píkov ako napr. Origin je, že umožňuje nastaviť pevný pomer intenzít pre dublet, čo sa v našom prípade hodí. Napriek tomu, že Origin je schopný fitovať priamo Voigtovou funkciou, program WinPLOTR fituje pseudo-Voigtovou funkciou s rovnicou (2.28), avšak vplyv tejto aproximácie na výsledky merania je zanedbateľný.





Obr. 3.30: Nameraný XRD difraktogram pre tenké vrstvy reflektívneho hliníka.



Obr. 3.31: Nameraný XRD difraktogram pre tenké vrstvy čierneho hliníka.

Druhým spôsobom je analýza pomocou Rietveldovej metódy. Tú sme uskutočnili pomocou programu TOPAS 5, ktorého účel je rovnaký ako v prípade WinPLOTR-u. Pomocou tejto analýzy sme schopný získať presnejšie výsledky, pretože narozdiel od analýzy pík po píku je schopná zohľadniť vplyv ostatných pík v zázname.

Boli pozorované difrakčné píky s hodnotou približne  $2\theta = 38,5^\circ, 44,7^\circ, 65,1^\circ$  a  $78,2^\circ$  zodpovedajúce rovinám postupne (111), (200), (220) a (311), pričom pre čierne vrstvy boli difrakčné maximá prislúchajúce poslednej dvojici difrakčných rovín výraznejšie potlačené. Preto sme analýzu vzťahovali len na príslušný počet výrazných difrakčných maxím. Pre vzorky R3 a B15 sme mali k dispozícii len jeden dostatočne výrazný difrakčný pík zodpovedajúci rovine (111), ktorý bolo možné nafitovať s dobrou presnosťou tak, aby boli výrazne odlíšené od okolitého šumu. Pre uhol  $2\theta = 82,8^\circ$  by sme teoreticky mali pozorovať difrakčné maximum prislúchajúce rovine (222), avšak nakoľko tam nie je viditeľné, tak sme ho v grafe naznačili prerušovanou zvislou čiarou.

Z polohy difrakčných maxím  $2\theta$  bolo stanovená medzirovinná vzdialenosť využitím rovnice (2.24). Chyba merania medzirovinnej vzdialenosti  $\sigma_{d_{hkl}}$  bola určená na základe Gaussovho zákona prenosu chýb pomocou chyby v stanovení polohy maxima  $\sigma_{2\theta}$  ako:

$$\sigma_{d_{hkl}} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sigma_{2\theta} \cot \theta = d_{hkl} \sigma_{2\theta} \cot \theta \quad (3.4)$$

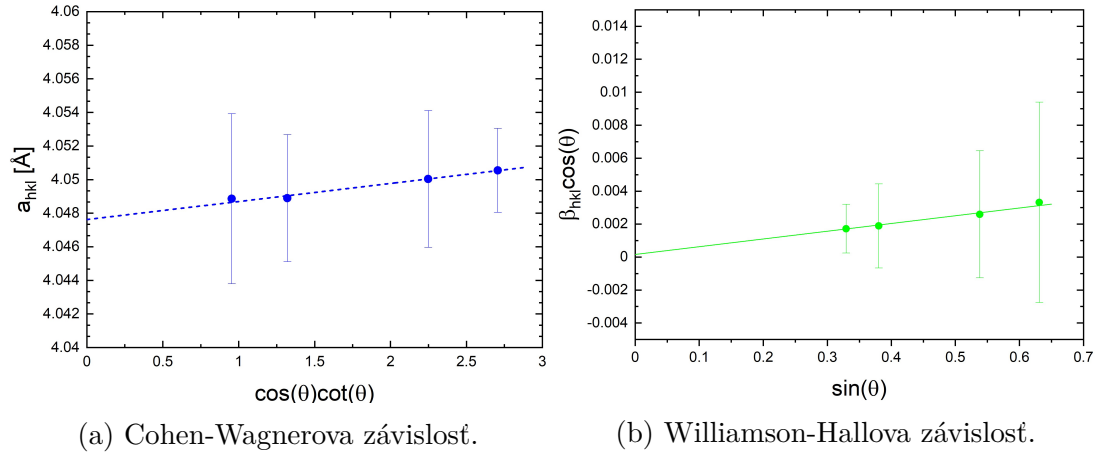
Z nej potom bola určená, pomocou známych indexov rovín, hodnota mriežového parametru  $a$  pre každý pík zo vzťahu (2.25). Chyba merania tejto veličiny  $\sigma_a$  bola stanovená analogicky ako:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{d_{hkl}}}{d_{hkl}} a \quad (3.5)$$

a následne využitím Cohen-Wagnerovho vzťahu (2.27) sme vyniesli závislosť vypočítaného mriežového parametru  $a$  na veličine  $\cos \theta \cot \theta$  a extrapoláciou pre uhol  $\theta = 90^\circ$  sme získali správnu hodnotu mriežového parametru  $a_0$  opravenú o korekciu spôsobenú vysunutím vzorku v osi kolmej na rovinu vzorky. Výsledky merania mriežového parametru uvádzame v tabuľke 3.6 spolu s výsledkami získanými Rietveldovou metódou. Súčasťou tabuľky je aj teoretická hodnota mriežového parametru  $a_{0,teor}$ . Niektoré hodnoty pre najtenšie vzorky (konkrétne R2, B11 a B13) sa nepodarilo z difraktogramu určiť, kvôli nedostatočnej intenzite difrakčných pík, takže sú v tabuľke vynechané. Chyba merania mriežového parametru bola stanovená zohľadnením chyby v určení difrakčného uhlu  $\sigma_\theta$  ako aj štatistickej chyby lineárneho fitu. Presnosť v určení mriežovej konštanty rastie s rastúcou hrúbkou vrstiev vďaka lepšej kvalite získaného difraktogramu. Toto zlepšovanie presnosti je však obmedzené presnosťou samotného prístroja a nemožno dosiahnuť presnosť lepšiu ako približne  $10^{-4}$  Å aj za použitia dostatočne hrubých vzoriek prevyšujúcich hrúbku tých našich. Ako príklad uvádzame Cohen-Wagnerovu závislosť pre vzorku R7 na obrázku 3.32a.

Vidíme, že získané hodnoty pomocou analýzy jednotlivých pík sa zhodujú v rámci svojej chyby s teoretickou hodnotou, čo znamená, že napätie vo vrstvách je zanedbateľné. Avšak presnejšia Rietveldová metóda naznačuje mierne vyššie hodnoty mriežového parametru pre tenšie vzorky oboch typov. To môže byť dôsledok

prítomnosti makropnutia, ktoré je spôsobuje, že vzdialenosť medzi atómami je odlišná od ideálnej alebo v dôsledku prítomnosti početných hraníc zŕn. Táto analýza rovnako ukazuje, že nárast v zmeranom mriežovom parametre je výraznejší pre čierne vrstvy, čo môže byť dôsledok prítomnosti výraznejších defektov kryštálovej mriežky týchto vrstiev. To je v súlade s meraniami pozitronovej anihilačnej spektroskopie, ktoré skutočne potvrdzujú, že reflektívne hliníkové vrstvy sú kompaktnejšie s prítomnosťou mono- a divakancii, zatiaľ čo čierne vrstvy vykazujú prítomnosť 3-4 vakancii [10].



Obr. 3.32: Výsledky XRD merania pre vzorku R7.

Vzorka	$h$ [nm]	Analýza jednotlivých pík	Rietveldová analýza
		$a_0$ [Å]	$a_0$ [Å]
R7	667(12)	4,048(1)	4,0486(3)
R6	360(3)	4,048(3)	4,0490(8)
R4	234(4)	4,044(9)	4,048(2)
R3	146(3)	4,05(3)	4,056(3)
R2	66(1)	-	4,060(3)
B16	665(10)	4,043(7)	4,051(4)
B8	350(9)	4,05(1)	4,059(2)
B15	242(4)	4,06(4)	4,064(2)
B13	147(8)	-	4,070(2)
B11	55(3)	-	-
		$a_{0,teor} = 4,0497(6)$ Å[44]	

Tabuľka 3.6: Výsledky XRD meraní mriežového parametru tenkých vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka na základe analýzy jednotlivých pík ako aj Rietveldovou analýzou.

Pre stanovenie veľkosti kryštálov a veľkosti mikropnutia podľa rovnice (2.29) nie je v našom prípade jednoznačné, ktorá veličina sa javí najvhodnejšia ako miera šírky difrakčných maxím. Jednou z možností je využiť šírku píku v polo-  
vici maxima (FWHM). Správne určenie hodnoty FWHM závisí do značnej miery od schopnosti vhodne identifikovať úroveň pozadia. V prípade, že je pozorovaná dvojica pík, ktoré sa prekrývajú dochádza k navýšovaniu tejto hodnoty, čo je

výrazné najmä pre maximá menších difrakčných uhlov v dôsledku prítomnosti dubletu. Preto existuje aj druhá možnosť a tou je tzv. integrálna šírka (IB - z angl. integral breadth). IB je definovaná ako pomer plochy pod píkom (integrál) a výšky píku (v ideálnom prípade zodpovedá maximálnej intenzite píku). Z toho je zrejmé, že je možné ju interpretovať ako šírku obdĺžnika, ktorého plocha je zhodná s plochou pod píkom s jednou stranou zodpovedajúcou výške píku. Aj v tomto prípade je dôležité správne určenie úrovne pozadia a integračných hraníc. Avšak zásadné je aj správne určenie výšky píku, lebo tá nemusí vždy zodpovedať rozdielu medzi lokálnym maximom intenzity a hodnotou pozadia pre daný pík.

Ako bolo spomenuté v časti 2.5 je tvar píku daný inštrumentálnym profilom a rozšírením v dôsledku profilu fyzikálneho pozadia. Pre ideálny tvar píku zodpovedajúci gausiánu  $G(x)$  je vzťah medzi FWHM a IB:

$$IB = \frac{FWHM}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \quad (3.6)$$

a v prípade lorentziánu  $C(x)$ :

$$IB = \frac{\pi}{2} FWHM \quad (3.7)$$

V praxi je však tvar píku ovplyvnený kombináciou oboch týchto profilov. Rovnako nie je jednoduché rozlíšiť, či je rozšírenie spôsobené najmä v dôsledku mikropnutia alebo je spôsobené prevažne veľkosťou kryštálov a preto je vhodné oba tieto prístupy kombinovať ako napríklad v prácach [59][60], ktoré ukazujú, že lepšie výsledky v porovnaní s výsledkami získanými inými experimentálnymi metódami sú s použitím FWHM a preto je tento prístup v súčasnosti rozšírenejší. Dôvod je ten, že ako môžeme vidieť z rovníc (3.6) a (3.7) hodnota IB spravidla väčšia ako FWHM, čo vedie k podhodnoteniu veľkosti kryštálov.

Z naftovanej šírky píkov môžeme teoreticky stanoviť hodnotu mikropnutia  $\varepsilon$  a veľkosť kryštálov  $D$  podľa rovnice (2.29) a výsledná závislosť je opäť pre vzorku R7 znázornená na obrázku 3.32b. Avšak ako už vidíme aj z tohto obrázka, tak neistota v určení  $D$  ako aj  $\varepsilon$  je pre naše vrstvy natoľko výrazná, že z nej nemôžeme oddržať spoľahlivé výsledky. Aby sme mohli získať odhad pre veľkosť kryštálov museli sme pristúpiť k menej presnej, ale spoľahlivejšej aproximácii v podobe tzv. Scherrerovej rovnice, ktorá sa získa zo vzťahu (2.29) zanedbaním príspevku spôsobeného mikropnutím, teda:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (3.8)$$

Skutočná veľkosť kryštálov bola potom určená ako aritmetický priemer takto vypočítaných veľkostí kryštálov pre jednotlivé maximá a chyba v jej určení bola určená ako smerodajná odchýlka aritmetického priemeru (podobne ako v rovnici (3.2)).

Výsledky merania veľkosti kryštálov  $D_{FWHM}$  a  $D_{IB}$  určené pomocou FWHM resp. IB uvádzame podobne ako predtým v tabuľke 3.7. Pozorujeme, že stredná veľkosť kryštálov, podobne ako pri meraní AFM, rastie s hrúbkou vrstvy a pozorovateľný je aj trend menšej veľkosti kryštálov pre čierne hliníkové vrstvy v porovnaní s reflektívnymi s porovnateľnou hrúbkou. Zatiaľ čo pre reflektívne vrstvy je tento nárast o veľkosti kryštálov s hrúbkou výraznejší, pre čierne vrstvy

Vzorka	$h$ [nm]	Analýza jednotlivých pík		Rietveldova analýza	
		$D_{FWHM}$ [nm]	$D_{IB}$ [nm]	$D_{FWHM}$ [nm]	$D_{IB}$ [nm]
R7	667(12)	62(9)	53(2)	77(4)	55(3)
R6	360(3)	51(7)	30(4)	43(4)	31(3)
R4	234(4)	41(10)	27(5)	35(3)	25(2)
R3	146(3)	29*	23*	26(3)	16(2)
R2	66(1)	–	–	14(3)	10(2)
B16	665(10)	22(3)	14(1)	20(1)	14(1)
B8	350(9)	18(4)	12(2)	16(1)	11(1)
B15	242(4)	16*	11*	11(1)	8(1)
B13	147(8)	–	–	10(2)	7(1)
B11	55(3)	–	–	–	–

Tabuľka 3.7: Výsledky XRD meraní veľkosti kryštálov tenkých vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka na základe analýzy jednotlivých pík ako aj Rietveldovou analýzou. Symbol \* za niektorými hodnotami naznačuje, že nami určená hodnota je určená len veľmi približne a chyba tohto merania je značná.

je veľmi pozvoľný. Veľkosti stanovené oboma metódami sa zhodujú v rámci svojich chýb. Avšak aj v tomto prípade je Rietveldova metóda presnejšia a poskytuje vierohodnejšie výsledky. Veľkosť kryštálov určená pomocou XRD je menšia ako veľkosť zŕn určená pomocou AFM. To je očakávaný výsledok, pretože AFM pozoruje iba povrchové zrná a tým pádom poskytuje informáciu len o tých najväčších zrnách. Naopak XRD uvádza hodnotu spriemerovanú cez celý objem vzorky, takže obsahuje aj menšie zrná bližšie k substrátu.

Je nutné zdôrazniť, že táto aproximácia nemusí korešpondovať so skutočnosťou a isté mikropnutie tu samozrejme prítomné je vždy (to môžeme vidieť aj z obrázku 3.32b, kde smernica nemá nulovú hodnotu, no v našom prípade je nahradená konštantnou funkciou). Preto mohol byť vplyv rozšírenia v dôsledku veľkosti kryštálov precenený, takže stanovená veľkosť zŕn je podhodnotená. Navyše by bolo možné veľkosť inštrumentálneho rozšírenia stanoviť porovnaním s vhodným štandardom. V skutočnosti je totiž fyzikálne rozšírenie o niečo menšie a tým pádom sú zrná väčšie, takže dochádza k ďalšiemu podhodnoteniu ich veľkosti.

Vyhodnocovanie IB naznačuje značné podhodnotenie vo veľkosti kryštálov napriek zdanlivo menšej chybe merania. Kľúčové je však v tomto prípade správne určenie chvostov píku, teda hraníc, odkiaľ sa počíta plocha pod píkmí a hodnota maxima intenzity. V prípade FWHM je zásadnejšie stanovenie presnej hodnoty pozadia. Pre menej výrazné píky bol tento vplyv výraznejší, čo vedie k väčšej odchýlke. Napriek tomu, že intenzita niektorých pík nebola dostatočne veľká sa nám podarilo získať rozumný odhad, avšak ešte dôkladnejším meraním s menším skenovacím krokom a väčšou intenzitou dopadajúceho žiarenia by bolo možné dosiahnuť presnejších výsledkov.

## 4. Štruktúra hliníkových vrstiev

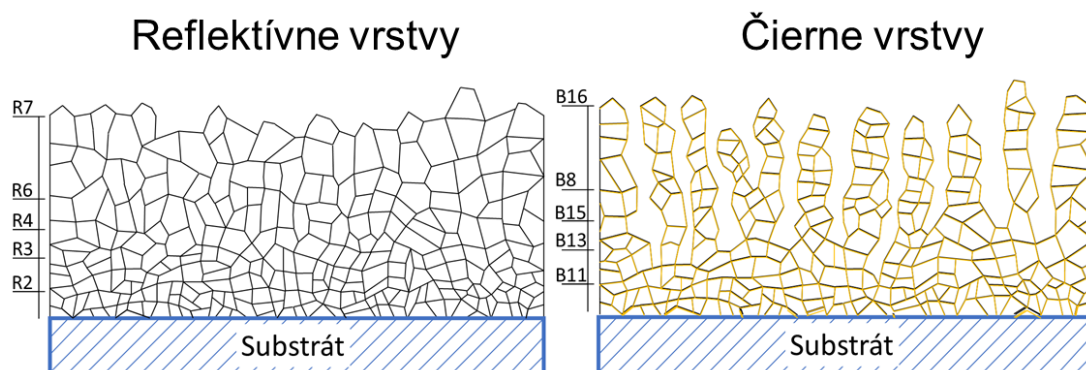
V tejto kapitole poskytneme súhrnný popis nami pripravených vzoriek, ktorý nám umožní vytvoriť si jednotný obraz o tenkých vrstvách reflektívneho a čierneho hliníka a jednoznačne popíšeme rozdiely medzi mikroštruktúrami oboch typov. Na záver kapitoly uvádzame potenciál čiernych vrstiev z pohľadu praktického využitia plynúceho z ich jedinečných fyzikálnych vlastností.

Na základe výsledkov merania SEM v lome a predošlých štúdií [10][14] predstavujeme zjednodušený schematický model mikroštruktúry tenkých vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka, ktorý môžeme nájsť na obrázku 4.1. Podľa neho pozorujeme, že vrstvy rastú od substrátu smerom nahor odlišným spôsobom, čo je spôsobené prítomnosťou prímiesi dusíka (farebne naznačené na obrázku), ktorú sa podarilo potvrdiť EDX analýzou [10]. Privedenie vhodného množstva dusíka do depozičnej komory pri depoziícii čiernych vzoriek má za následok otrávenie hraníc zŕn vo vrstve a vzniku nitridov AlN [14], ktoré zmenia spôsob rastu hliníkových vrstiev. Rovnako bola preukázaná prítomnosť kyslíka. Predpokladáme, že kontaminácia vrstiev kyslíkom je spôsobená najmä chemickou reakciou so vzduchom na povrchu vrstiev, za vzniku tenkých oxidových vrstiev  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tesne po ukončení depoziície, indikované poklesom pozorovanej reflektancie pre UV oblasť. Avšak ku kontaminácii môže dochádzať aj v rámci objemu vrstiev už aj počas samotnej depoziície, čo je dané kvalitou vakuu v depozičnej komore. Pretože je efektívny povrch čiernych vrstiev oveľa väčší, majú atómy kyslíka väčšiu šancu naviazať sa na hliník, takže je jeho obsah v týchto vrstvách väčší.

Zo schémy vyplýva, že mechanizmus rastu vrstiev sleduje Stranského-Krastanowov mód, pričom počas depoziície dochádza ku koalescencii častíc, ktorá je výraznejšia pre reflektívne vrstvy. Preto je veľkosť častíc pri substráte približne rovnako veľká pre oba typy vrstiev a postupne rastie s hrúbkou vrstvy. Pre reflektívne vzorky rastú zrná výrazne s hrúbkou a sledujú tzv. V-rastový mód, zatiaľ čo veľkosť zŕn pre čierne vrstvy od istej hrúbky výrazne spomalí a pre veľmi hrubé vrstvy je tento nárast natoľko pomalý, že pozorujeme veľkosti zŕn prakticky nezávislé od hrúbky vrstvy. Vysvetlením je, že otrávenie vrstiev dusíkom v oblasti hraníc zŕn vedie k menšej tendencii častíc splývať do väčších celkov počas rastu vrstiev. Z toho je zrejmé, že priemerná veľkosť povrchových zŕn je pre danú hrúbku vrstvy väčšia pre reflektívne depozity, ako vyplýva zo snímkov AFM a SEM. Navyše vieme, že reflektívne hliníky majú na povrchu dve skupiny zŕn podľa ich veľkosti - väčšie o veľkosti niekoľko stoviek nanometrov s ostrými hranami, tvaru zodpovedajúcemu kubickej štruktúre a menšie o veľkosti desiatok nanometrov, ďalej nedefinovaného tvaru. Naša schéma ďalej ukazuje, že tieto vrstvy neobsahujú žiadne póry s veľkou hĺbkou. Na druhú stranu je mikroštruktúra čiernych vrstiev charakterizovaná stĺpcovitým rastom, s menšími zrnami na povrchu približne guľového tvaru a sú tu prítomné veľké rozdiely vo výške vrstiev s hlbokými pórmi.

Schéma takisto naznačuje, prečo sa drsnosť určená profilometrom odlišovala od drsnosti získanej presnejším AFM. Niet totiž divu, že profilometer nedokázal pri svojom pohybe správne zoskenovať priehlbiny, ktorých priemer je omnoho menší ako priemer hrotu, takže do nich nedokázal zájsť a vyhodnotil ich ako





Obr. 4.1: Schematické znázornenie štruktúry a spôsobu rastu tenkých vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka. Hranice zŕn sú znázornené plnými čiernymi čiarami a prítomnosť dusíka v čiernych vrstvách je farebne odlíšená žltou farbou. Na ľavej strane sa nachádza približná stupnica hrúbok nami pripravených vzoriek.

rovný povrch. Menšia veľkosť povrchových útvarov potom vedie k zdanlivému zmenšeniu drsnosti, takže vo výsledku je takto získaná drsnosť čiernych vrstiev menšia ako pre reflektívne vzorky. Avšak použitie menšieho hrotu v kombinácii s presnejším vzorkovaním povrchu vedie k detailnejšiemu mapovaniu povrchu a čiastočnému zahrnutiu týchto oblastí do výslednej drsnosti, čím dostávame virohodnejšie hodnoty drsnosti. Čiastočnému z toho dôvodu, že ani menší hrot nedokáže pri skenovaní zájsť až na dno mikropórov, takže skutočná drsnosť môže byť ešte o niečo väčšia. Tu sa jedná o analógiu so známym problémom, ktorý je v zahraničnej literatúre označovaný ako „coastline paradox“. Ten v stručnosti hovorí, že dĺžka pobrežia ostrova je kvôli jeho fraktálovej štruktúre závislá od veľkosti použitého dĺžkového meradla [61]. Aj tu použitím menšieho meradla obdržíme väčšiu celkovú dĺžku. Pre fraktály je typické, že limitným zmenšovaním veľkosti „meradla“ až k infinitezimálnej hodnote ich obvod diverguje, zatiaľ čo ich obsah zostáva konečný. Dĺžka pobrežia, podobne ako morfológia našich vrstiev, nikdy nie je ideálny fraktál a takisto ho nemožno rozdeliť na ľubovoľne malé úseky. S dostatočnou predstavivosťou by takýmto najmenším použiteľným „pravítkom“ mohla byť napríklad tzv. Planckova dĺžka, ktorá je považovaná za najmenšiu dĺžkovú jednotku vo vesmíre s rozmerom o mnoho rádov menším ako rozmer atómu. Menej ambiciózne by sme mohli predpokladať, že dokážeme merať drsnosť povrchu posúvaním sa po hraniciach jednotlivých atómov, čo by viedlo opäť k iným výsledkom. Principiálne je z tohto dôvodu meranie drsnosti veľmi problematické a skutočná hodnota drsnosti je prakticky nedosiahnuteľná. Nárast v drsnosti našich vrstiev s hrúbkou je približne lineárny, no pozorovali sme spomalenie v tomto náraste pre najhrubšie vzorky, práve z dôvodu toho, že narážame na limit v presnosti našej metódy - hrot nedokáže zájsť do hlbších dier. Dá sa predpokladať, že tento trend sa prejaví aj pre hrubšie vrstvy (hrúbky niekoľko mikrometrov), pretože sa ich povrch približuje čoraz viac k objemovému materiálu.

Na základe výsledkov štruktúrnej analýzy pomocou XRD môžeme konštatovať dva závery. Za prvé vidíme, že oba typy vrstiev kryštalizujú v kubickej fcc mriežke s mriežovým parametrom blízky teoretickej hodnote  $a_{0,teor} = 4,0497(6) \text{ \AA}$  pre čistý hliník bez prítomnosti ďalších kryštalických fáz. Navyše je kryštalická štruktúra a orientácia zŕn (preferujúca orientáciu pozdĺž rovín (111) a (100)) totožná

pre oba typy vzoriek, napriek ich odlišnému výzoru. Za druhé sú vrstvy v našom intervale hrúbok nanokryštalické so strednou veľkosťou kryštalitov menšou ako 100 nm. Nárast vo veľkosti kryštalitov s hrúbkou je výraznejší pre reflektívne vzorky. Narozdiel od morfológie samotného povrchu poskytujú výsledky merania XRD informáciu aj z oblastí pod útvarmi, ktoré pozorujeme pomocou SP, AFM a SEM. Vďaka tomu sa podaril potvrdiť výsledok, že veľkosť kryštalitov je pre reflektívne vzorky väčšia pri porovnaní vrstiev rovnakej hrúbky. Takto určená veľkosť je samozrejme menšia ako v prípade AFM, práve kvôli skutočnosti, že XRD dáva priemernú hodnotu z celého objemu vzorky obsahujúcej aj menšie zrná v blízkosti substrátu, v kontraste s tými meraniami iba na povrchu.

Optické vlastnosti, výrazne ovplyvnené rozdielnou mikroštruktúrou oboch typov vrstiev, sú napriek ich rovnakej hliníkovej elektrónovej štruktúre veľmi odlišné. Pri reflektívnych vzorkách je svetlo rozptýlené do rôznych smerov od ich drsného povrchu. Špecifická morfológia čiernych vrstiev spôsobená kombináciou drsnosti a prítomnosti pórov je zodpovedná za ich tmavý vzhľad, pretože svetlo je účinne absorbované v ich povrchovej mikro- a nanoštruktúre pripomínajúcej oko nočného motýľa, pričom dôležitú úlohu tu hrá efekt lokalizovanej povrchovej plazmónovej rezonancie (angl. localised surface plasmon resonance) [15]. Pri pohľade zospodu na vrstvy cez substrát sa oba typy javia ako reflektívne pripomínajúce zrkadlo a nejestvuje tu rozdiel medzi nimi, takže ich nedokážeme pohľadom od seba odlíšiť. To je spôsobené skutočnosťou, že pri pohľade z tohto smeru je drsnosť malá a približne rovnaká pre oba druhy vzoriek, spolu s absenciou prítomnosti porozít v čiernych vrstvách.

Vďaka meraniu spekulárnej reflektancie sme zistili, že množstvo odrazeného svetla klesá s rastúcou hrúbkou vrstiev. Dôvodom je opäť drsnosť vrstiev, pretože čím je povrch drsnejší, tým viac svetla je rozptýleného do všetkých možných smerov a reflektancia klesá. Reflektívne vrstvy disponujú v rozsahu vlnových dĺžok 200–1200 nm veľkou priemernou reflektanciou prevyšujúcou 80 % pre najtenšie vrstvy. Reflektivita vzoriek klesá s hrúbkou približne lineárne a ich spektrum kvalitatívne kopíruje teoretický model pre ideálne hladký hliník, avšak s menšou intenzitou odrazeného svetla kvôli vysokému pomeru rozhraní zŕn, tvoriacich výraznú časť ich objemu. Naopak najhrubšie čierne vrstvy majú v tejto oblasti priemernú reflektanciu na úrovni len jednotiek percent, ktorá postupne rastie s vlnovou dĺžkou, pričom jej pokles s hrúbkou je exponenciálny. Preto môžeme hovoriť o tzv. kritickej hrúbke vrstiev, po prekročení ktorej sa vrstva začne javiť ako čierna. Ak si ako kritérium čiernosti zvolíme priemernú reflektanciu menšiu ako 5 % vo viditeľnej oblasti, dostaneme na základe obrázku 3.28 príslušnú hodnotu kritickej hrúbky približne 300 nm. Namerané hodnoty spekulárnej reflektancie, zaznamenávajúce intenzitu odrazeného svetla v jednom zvolenom smere, sú prirodzene menšie od meraní difúznej reflektancie pomocou integračnej sféry [10][14], ktorá meria svetlo odrazené od vrstvy do všetkých smerov. Merania difúznej reflektancie ukazujú, že pre reflektívne vzorky sa hodnota reflektancie podstatne zvýši. Naopak pre čierne vrstvy je difúzna reflektancia stále nízka a teda dochádza tu k absorpcii svetla. Zmeraná hodnota predstavuje približne 4 % pre čierne vrstvy a 78 % pre reflektívne vrstvy s hrúbkou približne 500 nm rozsahu vlnových dĺžok 350–1100 nm.

Nami zistené vlastnosti tenkých hliníkových vrstiev pripravených pomocou DC magnetronového naprašovania ich predurčujú na celú plejádu možných uplatnení v praxi. V prvom rade sa jedná o pomerne jednoduchý, variabilný a cenovo dostupný spôsob prípravy antireflexívnej kovovej vrstvy s nízkym protónovým číslom pre priemyselnú výrobu s možnosťou deponovať aj na veľmi veľké povrchy. Vysoká odrazivosť reflektívnych a veľmi nízka odrazivosť čiernych vrstiev v širokej oblasti vlnových dĺžok naznačuje ich ideálne využitie ako kalibračných štandardov pre spektrofotometrické merania alebo ako súčasť rôznych optických zariadení vytvárajúcich obraz, kde je dôležité eliminovať úroveň nežiadúceho svetla pre zlepšenie pomeru intenzity signálu k šumu, a tým dosiahnutie lepšej kvality snímok. Nanášanie čierneho hliníku na rôzne povrchy by mohlo byť vhodnou alternatívou napr. ku komerčne úspešnému super-čiernemu materiálu Vantablack®[62], ktorý je považovaný za jeden z najčiernejších materiálov na svete a našiel hojné uplatnenie v automobilovom, vesmírom alebo umeleckom priemysle. Takisto nemožno opomenúť, že by svoje miesto mohli zaujať napr. vo vojenskom priemysle pre maskovanie alebo ako súčasť displejov kvôli ich nanokryštalickej štruktúre [16][55]. Ich veľký povrch je vhodný pre výrobu rôznych chemických senzorov s katalytickým účinkom. Vďaka vysokej absorpcii svetla môžu tvoriť základ rôznych detektorov a tzv. múdrych absorbérov či solárnych článkov. V nedávnej dobe sa pomocou nich podarilo zefektívniť premenu energie zo svetla na teplo tzv. pyroelektrickým javom [63]. Čierne hliníkové vrstvy si zachovávajú vysokú adhéziu, pretože aj po zlomení zostali vrstvy kompaktné a v kontakte so substrátom. Medzi ďalšie potenciálne výhodné vlastnosti čiernych hliníkových vrstiev oproti iným kovovým vrstvám patrí vysoká odolnosť voči opotrebovaniu a menšia náchylnosť na stratu ich čierneho vzhľadu pri zvýšenej teplote [6][64].

Tieto výsledky však zďaleka neskompletizujú celkový obraz o našich vzorkách a nevyčerpávajú všetky možnosti budúceho výskumu. Práve naopak, poskytujú živnú pôdu pre ďalšie objavy spojené s nimi. Predmetom ďalšieho výskumu v oblasti tenkých hliníkových vrstiev pripravených pomocou magnetronového naprašovania by mohlo byť napríklad skúmanie ich tepelnej odolnosti alebo meranie ich elektrických vlastností. Okrem samotného hliníka by mohlo byť zaujímavé pripraviť touto metódou aj iné čierne kovy a porovnať, podobne ako v našej práci, vplyv rôznych depozičných podmienok na ich výsledné fyzikálne vlastnosti voči klasickým reflektívnym vrstvám. V neposlednom rade sa zaujímavým javí štúdium rôznych multivrstiev a heteroštruktúr, ktoré využívajú čierny kov ako bázu pre funkčnú vrstvu, a u ktorých môžeme očakávať ich vyššiu účinnosť vďaka veľkému efektívnemu povrchu čierneho kovu.

# Záver

V tejto bakalárskej práci sme sa zoznámili s procesom prípravy tenkých hliníkových vrstiev pomocou pulzného DC magnetronového naprašovania. Zistili sme, že privedenie vhodného množstva dusíka (okolo 6-7 %) do depozičnej komory má zásadný vplyv na štruktúru, mechanické a optické vlastnosti týchto vrstiev. Podarilo sa nám úspešne nadeponovať 5 reflektívnych a 5 čiernych vzoriek na substráte z amorfného taveného kremeňa. Iba najtenšia vzorka čierneho hliníka B11 sa odlišovala od ostatných v dôsledku zmeny depozičných podmienok z neznámej príčiny.

Výsledné vlastnosti boli skúmané, diskutované a porovnávané predovšetkým v závislosti na hrúbke vrstiev, ktorú sme stanovili pomocou kontaktného profilometra v rozsahu 50–700 nm. Drsnosť vrstiev bola určená pomocou mikroskopu atomárnych síl, ktorý ukázal, že rozdiely v drsnosti nie sú natoľko výrazné, aby sami o sebe mohli vysvetliť odlišný výzor oboch typov vrstiev. Bola potvrdená rastúca závislosť drsnosti a strednej veľkosti zŕn s hrúbkou.

Morfológia povrchu bola pozorovaná na základe skenovacieho elektrónového mikroskopu, ktorý poskytol navyše informáciu o spôsobe rastu vrstiev vďaka meraniu v lome. Ukázalo sa, že ich rast je charakterizovaný malou veľkosťou zŕn pri substráte a ich postupným zväčšovaním smerom k povrchu vrstiev. Reflektívne vzorky sú kompaktnejšie, s väčšou veľkosťou zŕn s ostrými hranami, bez prítomnosti mikroporozít, avšak čierne vrstvy vykazujú stĺpcovitý rast s menšími zrnami približne guľového tvaru.

Meraním difrakcie röntgenového žiarenia sme zistili, že oba typy vzoriek kryštalizujú v kubickej fcc mriežke s mriežovým parametrom zodpovedajúcim čistému hliníku, bez prítomnosti ďalších kryštalických fáz a s nanokryštalickou štruktúrou s veľkosťou kryštálov pod 100 nm.

Optické vlastnosti vrstiev boli charakterizované meraním spekulárnej reflektancie v rozsahu vlnových dĺžok 200–1200 nm, ktoré ukázali klesajúcu závislosť odrazivosti vrstiev s hrúbkou. Reflektívne vzorky sú typické zrkadlu podobným výzorom s vysokou reflektanciou, kvalitatívne zodpovedajúcu teoretickému modelu vo viditeľnej a infračervenej oblasti spektra, pričom svetlo je rozptýlené na ich drsnom povrchu s početnými hranicami zŕn. Na druhú stranu čierne vrstvy účinne absorbujú dopadajúce svetlo v ich poréznej štruktúre.

# Zoznam použitej literatúry

- [1] A. H. Pfund. Bismuth Black and its Applications. *Review of Scientific Instruments*, 1(7):397–399, 1930.
- [2] H. S. Seifert, H. M. Randall. Transmission and Reflection of Plastics and Metal Blacks in the Far Infra-Red. *Review of Scientific Instruments*, 11(11):365–368, 1940.
- [3] L. Harris, R. McGinnies, B. M. Siegel. The Preparation and Optical Properties of Gold Blacks. *Journal of the Optical Society of America*, 38(7):582–589, 1948.
- [4] L. Harris, J. K. Beasley. The Infrared Properties of Gold Smoke Deposits. *Journal of the Optical Society of America*, 42(2):134–140, 1952.
- [5] L. Harris, A. L. Loeb. Conductance and Relaxation Time of Electrons in Gold Blacks from Transmission and Reflection Measurements in the Far Infrared. *Journal of the Optical Society of America*, 43(11):1114–1118, 1953.
- [6] L. Harris. *The Optical Properties of Metal Blacks and Carbon Blacks*. Newport: The Eppley Foundation for Research, 1967.
- [7] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [8] V. Valvoda, M. Polcarová, P. Lukáč. *Základy štruktúrnej analýzy*. Praha: Karolinum, 1992. ISBN 80-7066-648-X.
- [9] J. Čížek, O. Melikhova, P. Hruška, M. Vlček, W. Anwand, M. O. Liedke, M. Novotný, J. Bulíř. Positronium Formation in Nanostructured Metals. *Acta Physica Polonica A*, 132(5):1579–1584, 2017.
- [10] P. Hruška, J. More-Chevalier, M. Novotný, J. Čížek, O. Melikhova, L. Fekete, M. Poupon, J. Bulíř, L. Volfová, M. Butterling, M. O. Liedke, A. Wagner, P. Fitl. Effect of roughness and nanoporosity on optical properties of black and reflective Al films prepared by magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 872:159744, 2021.
- [11] J. Goldsmith, V. Vasilyev, J. H. Vella, N. I. Limberopoulos, L. Starman. Black Aluminum: a novel anti-reflective absorbing coating. In *IEEE National Aerospace and Electronics Conference*, 2014.
- [12] M. Novotný, J. Bulíř, J. Lančok, P. Pokorný. A method of preparation of black aluminium by magnetron sputtering and its application in thermal absorption coating of anodes, 2017. PV 2016-378/307110.
- [13] H. Huan, Y. Lih-Mei, L. Jian. Femtosecond fiber laser based metal blackening. In *Nanophotonics and Macrophotonics for Space Environments VII*, 2013.



- [14] J. More-Chevalier, M. Novotný, P. Hruška, L. Fekete, P. Fitl, J. Bulíř, P. Pokorný, L. Volfová, Š. Havlová, M. Vondráček, J. Lančok. Fabrication of black aluminium thin films by magnetron sputtering. *RSC Advances*, 10:20765–20771, 2020.
- [15] X. Zhang, F. Shan, H. Zhou, D. Su, X. Xue, J. Wu, Y. Chen, N. Zhao, T. Zhang. Silver nanoplate aggregation based multifunctional black metal absorbers for localization, photothermal harnessing enhancement and omnidirectional light antireflection. *Journal of Materials Chemistry C*, 6:989–999, 2018.
- [16] A. Christiansen, G. Caringal, J. Clausen, M. Grajower, H. Taha, U. Levy, N. Mortensen, A. Kristensen. Black metal thin films by deposition on dielectric antireflective moth-eye nanostructures. *Scientific Reports*, 5:10563, 2015.
- [17] A. Vorobyev, Ch. Guo. Femtosecond laser blackening of platinum. *Journal of Applied Physics*, 104, 2008.
- [18] B. Zheng, G. Jiang, X. Mei. Fabrication of broadband antireflective black metal surfaces with ultra-light-trapping structures by picosecond laser texturing and chemical fluorination. *Applied Physics B*, 122(180), 2016.
- [19] M. Novotný, P. Fitl, A. Sytchkova, J. Bulíř, J. Lančok, P. Pokorný, D. Najdek, J. Bočan. Pulsed laser treatment of gold and black gold thin films fabricated by thermal evaporation. *Open Physics*, 7(2):327–331, 2009.
- [20] P. M. Martin. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Elsevier, 2010. 978-0-8155-2031-3.
- [21] H. Frey, H. R. Khan. *Handbook of Thin-Film Technology*. Springer, 2015. ISBN 978-3-642-05429-7.
- [22] C. A. D. Dion, J. R. Tavares. Photo-initiated chemical vapor deposition as a scalable particle functionalization technology (a practical review). *Powder Technology*, 239:484–491, 2013.
- [23] P. Hruška. *Study of hydrogen interactions with defects in thin metallic films*. PhD thesis, Faculty of Mathematics and Physics, Charles University, 2018.
- [24] W. Gaede. Die Diffusion der Gase durch Quecksilberdampf bei niederen Drucken und die Diffusionsluftpumpe. *Annalen der Physik*, 351(3):357–392, 1915.
- [25] E. S. Gadelmawla, M. M. Koura, T. M. A. Maksoud, I. M. Elewa, H. H. Soliman. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, 123(1):133–145, 2002.
- [26] G. Schmalz. Über Glätte und Ebenheit als physikalisches und physiologisches Problem. *Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure*, 1:1461–1467, 1929.
- [27] C. J. Sullivan, J. L. Morrell, D. P. Allison, M. J. Doktycz. Mounting of *Escherichia coli* spheroplasts for AFM imaging. *Ultramicroscopy*, 105:96–102, 2005.

- [28] M. Yokokawa, S. H. Yoshimura, Y. Naito, T. Ando, A. Yagi, N. Sakai, K. Takeyasu. Fast-scanning atomic force microscopy reveals the molecular mechanism of DNA cleavage by ApaI endonuclease. *Nanobiotechnology*, 153:60–6, 2006.
- [29] M. D. Ward. Bulk Crystals to Surfaces: Combining X-ray Diffraction and Atomic Force Microscopy to Probe the Structure and Formation of Crystal Interfaces. *Chemical Reviews*, 101(6):1697–1726, 2001.
- [30] P. Eaton, P. West. *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, 2010. ISBN 978-0-19957045-4.
- [31] A. Steele, D. Goddard, I. B. Beech, R. C. Tapper, D. Stapleton, J. R. Smith. Atomic force microscopy imaging of fragments from the Martian meteorite ALH84001. *Journal of Microscopy*, 189(1):2–7, 1998.
- [32] Bruker. ScanAsyst-Air [online]. citované dňa 17.3.2021. Dostupné online: <https://www.brukerafinprobes.com/p-3726-scanasyst-air.aspx>.
- [33] R. Young, J. Ward, F. Scire. The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography. *Review of Scientific Instruments*, 43(7):999–1011, 1972.
- [34] Ch. Y. Poon, B. Bhushan. Comparison of surface roughness measurements by stylus profiler, AFM and non-contact optical profiler. *Wear*, 190(1):76–88, 1995.
- [35] M. Ardenne. Die Grenzen für das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops. *Zeitschrift für Physik*, 108(5):338–352, 1938.
- [36] J. I. Goldstein, D.E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, D. C. Joy. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer, 2018. ISBN 978-1-4939-6674-5.
- [37] S. Daniš. *Atómová fyzika a elektrónová štruktúra látok*. MatfyzPress, 2019. ISBN 978-80-7378-376-1.
- [38] P. Malý. *Optika*. Praha: Karolinum, 2014. ISBN 978-80-246-2246-0.
- [39] J. Klíma and B. Velický. *Kvantová mechanika II*. Praha: Karolinum, 2018. ISBN 978-80-246-3623-8.
- [40] PerkinElmer. Lambda 650/750/850/950/1050 Accesories for LAMBDA Series [online]. Citované dňa 29.4.2021. Dostupné online: <https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-135972BRO-009201B-0LambdaAccessories.pdf>.
- [41] Labsphere. Integrating SphereTheory and Applications [online]. citované dňa 30.3.2021. Dostupné online: [https://www.labsphere.com/site/assets/files/2551/integrating\\_sphere\\_theory\\_apps\\_tech\\_guide.pdf](https://www.labsphere.com/site/assets/files/2551/integrating_sphere_theory_apps_tech_guide.pdf).

- [42] Röntgenová prášková difrakčná analýza [online]. Citované dňa 1.4.2021. Dostupné online: <http://www.xray.cz/xray/csca/kol2011/kurs/Dalsiceni/Sucha/RTG.pdf>.
- [43] M. Deutsch, G. Hölzer, J. Härtwig, J. Wolf, M. Fritsch, E. Foerster.  $K_{\alpha}$  and  $K_{\beta}$  X-ray emission spectra of copper. *Physical Review A*, 51:283–296, 1995.
- [44] P. N. H. Nakashima. *The Crystallography of Aluminum and Its Alloys*. Londýn: Chapman and Hall/CRC, 2019. ISBN 978-1-35104562-9.
- [45] Základní fyzikální praktikum. Rentgenografické difrakční určení mřížového parametru známé kubické látky [online]. Citované dňa 2.4.2021. Dostupné online: <http://www.xray.cz/kfes/vyuka/lp/>.
- [46] H. M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1):151–152, 1967.
- [47] G. K. Williamson, W. H. Hall. X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1):22–31, 1953.
- [48] Bruker. PeakForce Tapping [online]. citované dňa 17.3.2021. Dostupné online: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/microscopes/materials-afm/afm-modes/peakforce-tapping.html>.
- [49] J. Smith, S. Breakspear, S. Campbell. AFM in surface finishing: Part II. Surface roughness. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 81:B55–B58, 2003.
- [50] L. Fekete, K. Kúsová, V. Petrák, I. Kratochvílová. AFM topographies of densely packed nanoparticles: a quick way to determine the lateral size distribution by autocorrelation function analysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 14(8):1062, 2012.
- [51] G. R. Jones, M. Jackson, K. O’Grady. Determination of grain size distributions in thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 193(1):75–78, 1999.
- [52] C. Deshpandey, L. Holland. Preparation and properties of  $Al_2O_3$  films by DC and RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 96(3):265–270, 1982.
- [53] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, B. Segall. Optical Properties of Aluminum. *Physical Review*, 132:1918–1928, 1963.
- [54] H. Xingfang, Q. Shuyin, T. Jingfen, H. Meifeng. Selectively absorbing black aluminium coating deposited by vacuum evaporation. *Solar Energy Materials*, 17(3):207–215, 1988.
- [55] S. Cho, M. Seo, J. Kang, J. Yang, S. Kang, Y. Lee, K. Hwang, B. Lee, J. Lee, Y. Song, J. Lee. A Black Metal-dielectric Thin Film for High-contrast Displays. *Journal of The Korean Physical Society*, 55(2):501–507, 2009.
- [56] R. Lugolole, S. K. Obwoya. The Effect of Thickness of Aluminium Films on Optical Reflectance. *Journal of Ceramics*, 2015:1–6, 2015.

- [57] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, S. Ramakrishna. Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review. *Energy and Environmental Science*, 4:3779–3804, 2011.
- [58] O. Janoška. Optické vlastnosti tenkých vrstev černých a reflektivních hliníku. *Študentský projekt*, 2019.
- [59] S. D. Bakshi, D. Sinha, S. G. Chowdhury. Anisotropic broadening of XRD peaks of  $\alpha$ -Fe: Williamson-Hall and Warren-Averbach analysis using full width at half maximum (FWHM) and integral breadth (IB). *Materials Characterization*, 142:144–153, 2018.
- [60] P. Scardi, M. Leoni, R. Delhez. Line broadening analysis using integral breadth methods: A critical review. *Journal of Applied Crystallography*, 37:381–390, 2004.
- [61] L. F. Richardson. The problem of contiguity: An appendix of Statistics of Deadly Quarrels. *General Systems Yearbook*, 6:139–187, 1961.
- [62] Surrey Nanosystems. About Vantablack [online]. citované dňa 17.5.2021. Dostupné online: <https://www.surreynanosystems.com/about/vantablack>.
- [63] J. More-Chevalier, P. Yudin, C. Cibert, P. Bednyakov, P. Fitl, J. Valenta, M. Novotný, M. Savinov, M. Poupon, T. Zikmund, G. Poullain, J. Lančok. Black aluminum-coated Pt/Pb(Zr<sub>0.56</sub>Ti<sub>0.44</sub>)O<sub>3</sub>/Pt thin film structures for pyroelectric energy harvesting from a light source. *Journal of Applied Physics*, 126:214501, 2019.
- [64] R. E. Anderson, J. R. Crawford. Aluminum black films. *Applied Optics*, 20(12):2041–2042, 1981.

# Zoznam obrázkov

1.1	Schéma základných troch módov rastu tenkých vrstiev . . . . .	6
1.2	Zjednodušená schéma modelu naprašovania ako interakcie tuhých guľí . . . . .	10
1.3	Depozícia tenkých hliníkových vrstiev . . . . .	11
1.4	Grafické znázornenie Paschenovho zákona ako závislosť kritického napätia výboja na súčine tlaku a vzdialenosti elektródy . . . . .	11
1.5	Depozícia s využitím planárneho magnetronu . . . . .	13
1.6	Schematické znázornenie aparatury pre prípravu tenkých hliníkových vrstiev pomocou magnetronového naprašovania . . . . .	14
2.1	Závislosť drsnosti na počte nameraných hodnôt pre 100 náhodných meraní . . . . .	16
2.2	Schéma zobrazujúca rozdielnú interpretáciu povrchu vzorky použitím dvoch hrotov odlišného tvaru . . . . .	17
2.3	Schéma zobrazujúca rozdielnú interpretáciu povrchu vzorky použitím dvoch hrotov odlišnej veľkosti . . . . .	17
2.4	Fotografia cantileveru a hrotu ScanAsyst-Air použitých v našom meraní . . . . .	19
2.5	Schéma zobrazujúca komponenty AFM počas merania . . . . .	20
2.6	Porovnanie prvého skenovacieho elektrónového mikroskopu so súčasným moderným prístrojom . . . . .	21
2.7	Schéma SEM . . . . .	22
2.8	Schéma interakcie elektrónového zväzku so skúmanou látkou . . . . .	23
2.9	Porovnanie dĺžkových rozmerov pre rôzne druhy mikroskopov a SP . . . . .	24
2.10	Schéma porovnávajúca spekulárny a difúzny odraz . . . . .	28
2.11	Schéma k vysvetleniu vzniku charakteristického a brzdného rtg. žiarenia . . . . .	31
2.12	Schéma základných dvoch geometrických usporiadaní pre meranie XRD . . . . .	32
2.13	Teoreticky vypočítaný XRD difraktogram pre hliník s vyznačenými difrakčnými rovinami použitím medenej lampy, spolu so schémou kryštalickej (fcc) mriežky . . . . .	33
3.1	Fotografie prípravy depozície tenkých hliníkových vrstiev . . . . .	36
3.2	Fotografia vzoriek reflektívneho a čierneho hliníka vytvorených pomocou pulzného DC magnetronového naprašovania . . . . .	37
3.3	Fotografia profilometru KLA Tencor P6 umiestnenom na hydraulickom stole . . . . .	39
3.4	Meranie profilometrom . . . . .	39
3.5	Ukážka prostredia softvéru profilometra . . . . .	40
3.6	Ukážka kalibrácie profilometra prostredníctvom prostredia softvéru určeného pre profilometer . . . . .	40
3.7	Graf závislosti hrúbky vrstvy na depozičnom čase získaný profilometrom . . . . .	42



3.8	Graf závislosti drsnosti na hrúbke vrstvy získaný profilometrom . . . . .	42
3.9	Detailnejší pohľad na profilometer a AFM . . . . .	44
3.10	Ukážka prostredia programu Gwyddion . . . . .	45
3.11	AFM merania reflektívnych hliníkových vrstiev . . . . .	48
3.12	AFM merania čiernych hliníkových vrstiev . . . . .	50
3.13	Graf závislosti drsnosti vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka na ich hrúbke, získané pomocou AFM pre rôzne veľkosti meraných plôch . . . . .	51
3.14	Histogram veľkosti zŕn pre vzorky čierneho hliníka . . . . .	53
3.15	AFM snímky s naznačenými farebne odlíšenými profilmi . . . . .	53
3.16	Profil pozdĺž naznačených úsečiek pre vzorky R7 a B15 . . . . .	54
3.17	Detailnejšie AFM snímky o veľkosti $1 \times 1 \mu\text{m}$ pre vrstvy o približnej hrúbke 350 nm bez prítomnosti väčších zŕn . . . . .	54
3.18	Detailnejšie AFM snímky o veľkosti $1 \times 1 \mu\text{m}$ pre vzorku R6 s prítomnosťou dvoch väčších zŕn . . . . .	54
3.19	SEM merania reflektívnych hliníkových vrstiev . . . . .	57
3.20	SEM merania čiernych hliníkových vrstiev . . . . .	59
3.21	SEM snímky vzorky R7 s hrúbkou 667 nm merané v lome . . . . .	60
3.22	SEM snímky vzorky B8 s hrúbkou 350 nm merané v lome . . . . .	60
3.23	SEM snímky vzorky B16 s hrúbkou 665 nm merané v lome . . . . .	60
3.24	Fotografia prístroja PerkinElmer Lambda 1050 umiestneného v laboratóriu na absolútne meranie reflektancie prostredníctvom prístroja s monochromátorom pred vzorkou . . . . .	62
3.25	Relatívne meranie reflektancie prostredníctvom prístroja s monochromátorom za vzorkou . . . . .	63
3.26	Výsledné spektrá získané pomocou spektrofotometra od PerkinElmer v UV/VIS/NIR oblasti . . . . .	65
3.27	Výsledné spektrá získané pomocou spektrofotometra od Ocean Optics v širšej VIS oblasti . . . . .	66
3.28	Nameraná závislosť priemernej reflektancie na hrúbke vrstiev a porovnanie s inými experimentálnymi výsledkami . . . . .	68
3.29	Fotografia prístroja Bruker D8 Discover pre meranie XRD . . . . .	69
3.30	Nameraný XRD difraktogram pre tenké vrstvy reflektívneho hliníka . . . . .	70
3.31	Nameraný XRD difraktogram pre tenké vrstvy čierneho hliníka . . . . .	70
3.32	Výsledky XRD merania pre vzorku R7 . . . . .	72
4.1	Schematické znázornenie štruktúry a spôsobu rastu tenkých vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka . . . . .	76

# Zoznam tabuliek

2.1	Výberové pravidlá pre kubickú mriežku . . . . .	33
3.1	Depozičné podmienky pri príprave vzoriek . . . . .	37
3.2	Výsledky merania profilometrie . . . . .	41
3.3	Výsledky merania AFM . . . . .	46
3.4	Porovnanie hrúbky vrstiev získanej pomocou merania profilometrom a z SEM snímok v lome . . . . .	61
3.5	Priemerné namerané hodnoty reflektancie vzoriek reflektívneho a čierneho hliníka v rozsahu vlnových dĺžok 240-880 nm pomocou prístroja PerkinElmer a aparatury od spoločnosti Ocean Optics .	66
3.6	Výsledky XRD meraní mriežového parametru tenkých vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka na základe analýzy jednotlivých píkovo ako aj Rietveldovou analýzou . . . . .	72
3.7	Výsledky XRD meraní veľkosti kryštálov tenkých vrstiev reflektívneho a čierneho hliníka na základe analýzy jednotlivých píkovo ako aj Rietveldovou analýzou . . . . .	74

# Zoznam použitých skratiek

AC	Striedavý prúd
AFM	Mikroskopia atómových síl
BB	Bragg-Brentanovo usporiadanie
BSE	Spätne odrazené elektróny
CCD	Súčiastka s nábojovou väzbou
CVD	Chemická depozícia z plynnej fázy
APCVD	CVD za atmosférického tlaku
LACVD	Laserom aktivované CVD
LPCVD	CVD za nízkeho tlaku
MOCVD	CVD organokovových prekurzorov
MPCVD	Mikrovlnné nanášanie rozkladom pár
PECVD	Plazmové nanášanie rozkladom pár
PICVD	Svetlom iniciované CVD
RPECVD	Remote plasma-enhanced CVD
UHVCVD	CVD za ultra vysokého vákua
DC	Jednosmerný prúd
EDX	Energiová disperzia röntgenového žiarenia
FS	Tavený kremeň
FWHM	Šírka v polovici maxima
GI	Usporiadanie grazing incidence
IB	Integrálna šírka
MBE	Epitaxia z molekulárnych zväzkov
NIR	Blízka infračervená oblasť
PLD	Pulzná laserová depozícia
PVD	Fyzikálna depozícia z plynnej fázy
$R_a$	Stredná aritmetická drsnosť profilu
$R_q$	Stredná kvadratická drsnosť profilu

RF	Rádiofrekvenčný (prúd)
RMS	Stredná kvadratická odchýlka
rtg.	Röntgenové (žiarenie)
$S_a$	Plošná stredná arimetická drsnosť
$S_q$	Plošná stredná kvadratická drsnosť
SE	Sekundárne elektróny
SEM	Skenovací elektrónový mikroskop
SP	Profilometria
TEM	Transmisný elektrónový mikroskop
UV	Ultrafialová oblasť
VIS	Oblasť viditeľného svetla
XRD	Difrakcia röntgenového žiarenia